Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

158. BAND, 3. HEFT

MIT 24 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 12. OKTOBER 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 158 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 3

Originalabhandlungen — Seite

Hartkamp, H., und **H. Specker,** Papierchromatographische Kationentrennungen. III. Versuche zur formalen Berechnung von R_f-Funktionen. Mit 16 Textabbildungen 161

Grau, R., und **A. Mirna,** Über die Bestimmung von Nitrit, Nitrat und Kochsalz in Fleischwaren und Laken. Mit 2 Textabbildungen 182

Tandon, J. P., and **R. C. Mehrotra,** Studies in Bivalent Chromium Salts. Part II. Reduction of Dye-stuffs with Chromous Sulphate 189

Schulze, A., Schnellmethode zur Silberbestimmung in photographischem Material mittels Differentialtitration. Mit 3 Textabbildungen 192

Lassner, E., und **H. Schlesinger,** Zur indirekten maßanalytischen Bestimmung des Molybdäns mit Äthylendiamintetraessigsäure 195

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Papierchromatographische Kationentrennungen. III*

Versuche zur formalen Berechnung von R_f-Funktionen

Von

HEINRICH HARTKAMP und HERMANN SPECKER

Mit 16 Textabbildungen

(Eingegangen am 17. Mai 1957)

In der vorangehenden Mitteilung[6] haben wir über das papierchromatographische Verhalten der Elemente Calcium, Magnesium, Kupfer, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel

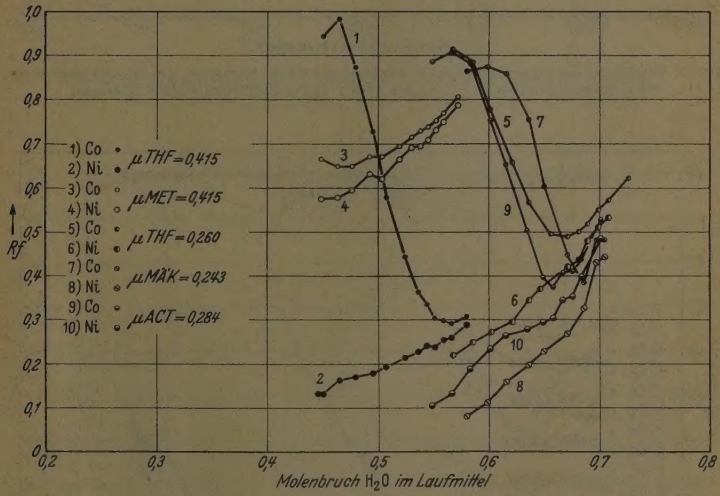

Abb. 1. Der Einfluß des organischen Laufmittelanteils auf die R_f-Werte von Kobalt und Nickel. *THF* Tetrahydrofuran; *ACT* Aceton; *MÄK* Methyläthylketon; *MET* Methanol

im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran—Wasser—Chlorwasserstoff berichtet. Die bei der Untersuchung dieser Elemente resultierenden R_f-Kurven legten die Vermutung nahe, daß die Abhängigkeit der R_f-Werte von der Laufmittelzusammensetzung an Hand einfacher Vorstellungen

* II. Mitt., diese Z. **158**, 92 (1957).

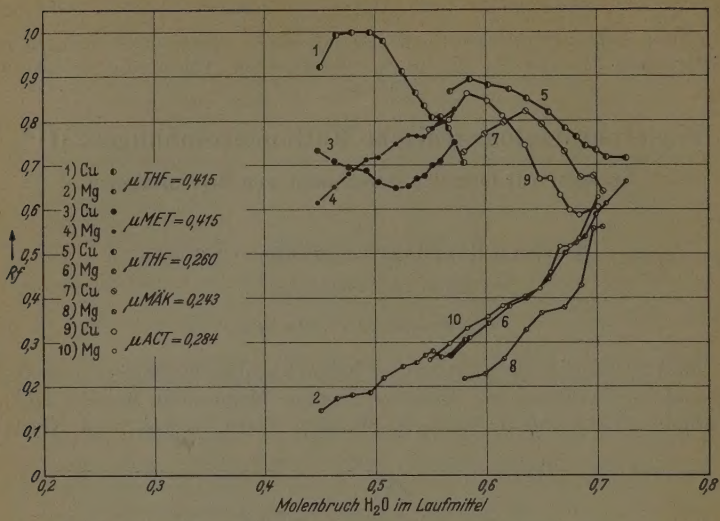

Abb. 2. Der Einfluß des organischen Laufmittelanteils auf die R_f-Werte von Kupfer und Magnesium. *THF* Tetrahydrofuran; *ACT* Aceton; *MÄK* Methyläthylketon; *MET* Methanol

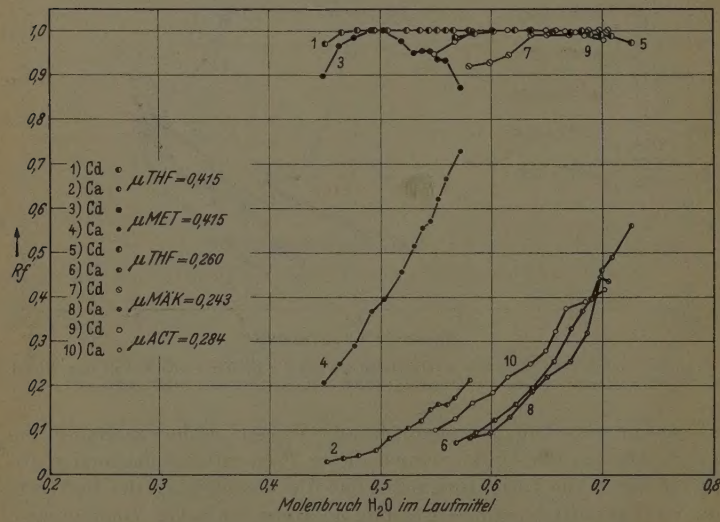

Abb. 3. Der Einfluß des organischen Laufmittelanteils auf die R_f-Werte von Cadmium und Calcium. *THF* Tetrahydrofuran; *ACT* Aceton; *MÄK* Methyläthylketon; *MET* Methanol

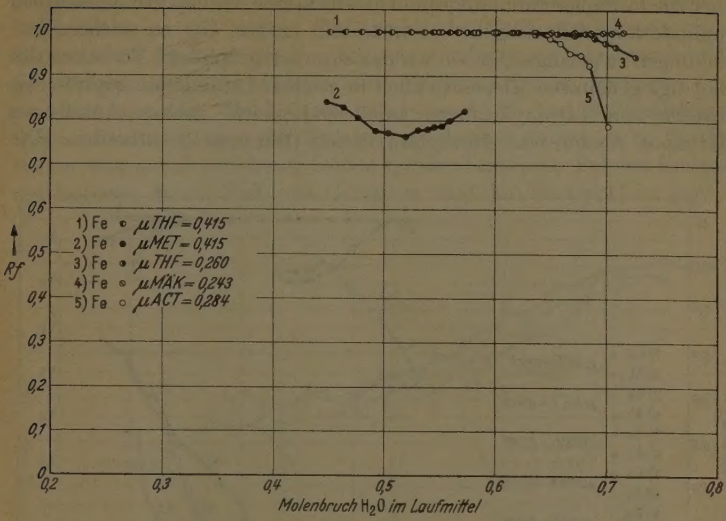

Abb. 4. Der Einfluß des organischen Laufmittelanteils auf die R_f-Werte von Eisen. *THF* Tetrahydrofuran; *ACT* Aceton; *MÄK* Methyläthylketon; *MET* Methanol

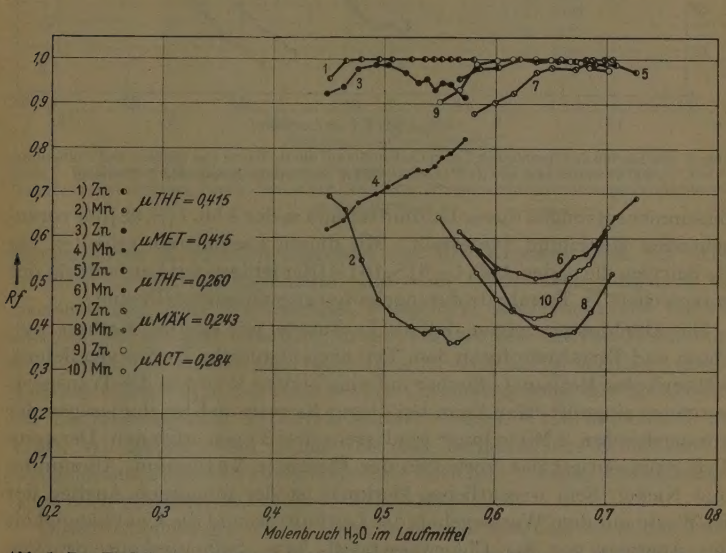

Abb. 5. Der Einfluß des organischen Laufmittelanteils auf die R_f-Werte von Zink und Mangan. *THF* Tetrahydrofuran; *ACT* Aceton; *MÄK* Methyläthylketon; *MET* Methanol

über die in Papierchromatogrammen wirksamen Transportmechanismen zumindest modellmäßig berechenbar sein müßte. Um zu solchen Vorstellungen zu gelangen, haben wir das chromatographische Verhalten der eingangs genannten Elemente auch in solchen Laufmitteln geprüft, die anstelle von Tetrahydrofuran annähernd gleiche molare Anteile an Methanol, Aceton oder Methyläthylketon (Butanon-2) enthielten. (Die

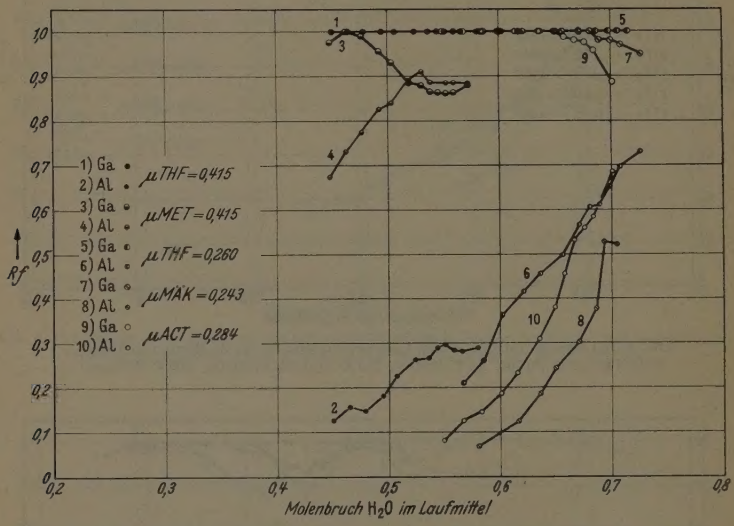

Abb. 6. Der Einfluß des organischen Laufmittelanteils auf die R_f-Werte von Gallium und Aluminium. *THF* Tetrahydrofuran; *ACT* Aceton; *MÄK* Methyläthylketon; *MET* Methanol

Zusammensetzungen dieser Laufmittel sind in der Abb. 1 [S. 92] der vorangehenden Mitteilung dargestellt.) Mit diesen Laufmitteln erhielten wir R_f-Kurven, die in den Abb. 1—6 (S. 161/4) denjenigen aus Laufmitteln mit entsprechenden Tetrahydrofurangehalten gegenübergestellt sind.

Die Abbildungen zeigen, daß die Laufmittel mit Aceton, Methyläthylketon und Tetrahydrofuran dem Typ nach identische R_f-Kurven liefern, während das Methanol offenbar auf eine andere Weise in die Transportvorgänge eingreift. Man kann bei diesen Kurven und bei denjenigen der vorangehenden 2. Mitteilung[6] wenigstens drei Typen erkennen. Der erste Typ repräsentiert das Verhalten der Elemente Magnesium, Aluminium und Nickel. Sein wesentliches Merkmal ist der monotone Anstieg der R_f-Werte mit dem Wassergehalt des Laufmittels und die Unabhängigkeit des Anstiegs von der Chlorwasserstoff- bzw. Salzsäurekonzentration. Dieses Merkmal tritt in begrenztem Umfange auch noch bei dem zweiten

Kurventyp auf, der bei den Elementen Mangan, Kobalt und Kupfer zu beobachten ist: Die untere Einhüllende der R_f-Kurvenscharen dieser Elemente, die den Laufmitteln mit den jeweils niedrigsten Chlorwasserstoffgehalten entspricht, ist in ihrem Verlauf mit den Kurven des ersten Typs praktisch identisch. Bei höheren Chlorwasserstoff- und Solvenskonzentrationen werden aber die Transportgeschwindigkeiten, d. h. die R_f-Werte, wesentlich von diesen beiden Größen bestimmt. Bei den Elementen Gallium, Eisen, Zink und Cadmium wird der Transport im ganzen

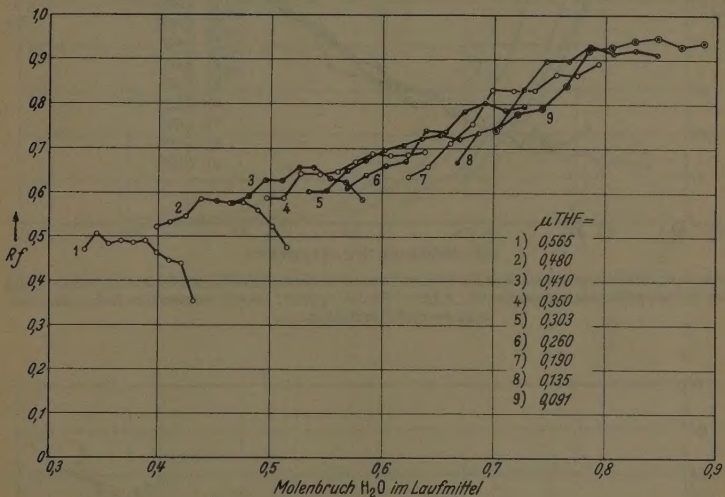

Abb. 7. R_f-Werte von Beryllium im System Tetrahydrofuran/H_2O/HCl als Funktion des H_2O- und des Tetrahydrofurangehaltes. Papier: Schl. & Sch. Nr. 2040b; Zimmertemperatur; Konzentrationsangaben in Molenbrüchen μ

untersuchten Konzentrationsgebiet von der Konzentration der organischen Laufmittelkomponente und vom Chlorwasserstoffgehalt beherrscht und vom Wassergehalt weitgehend unabhängig. Es besteht offenbar ein stetiger Übergang in der Verhaltensweise von Metallionen vom ersten Typ zu dem eben beschriebenen dritten Typ. Zu diesen gesellt sich ein vierter Typ, den man bei der Chromatographie der Erdalkalien im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran—Wasser—Chlorwasserstoff antrifft. Wir haben schon früher über das Verhalten der Erdalkalien in Teilgebieten dieses Laufmittelsystems berichtet[5]. Einen vollständigen Überblick gewähren die Abb. 7—11 (S. 165/7).

Diesen Abbildungen ist vor allem zu entnehmen, daß der in den Laufmitteln enthaltene Chlorwasserstoff den Transport der Metallionen im Papierchromatogramm hemmen kann. Bei Beryllium und Magnesium

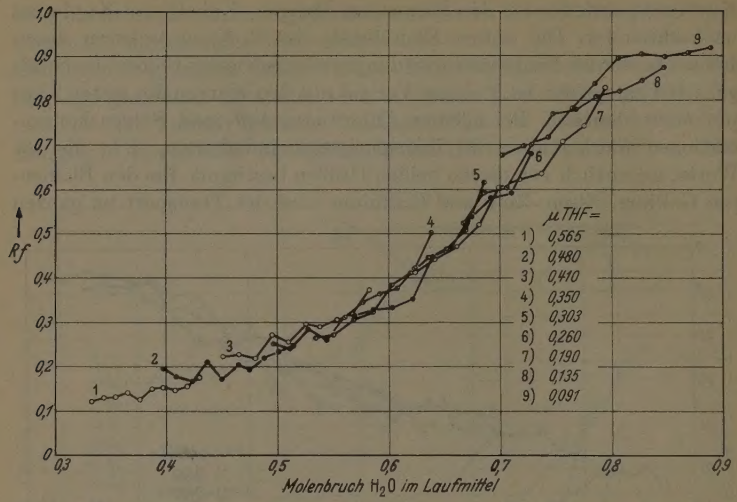

Abb. 8. R_f-Werte von Magnesium im System Tetrahydrofuran/H_2O/HCl als Funktion des H_2O- und des Tetrahydrofurangehaltes. Papier: Schl. & Sch. Nr. 2040b; Zimmertemperatur; Konzentrationsangaben in Molenbrüchen μ

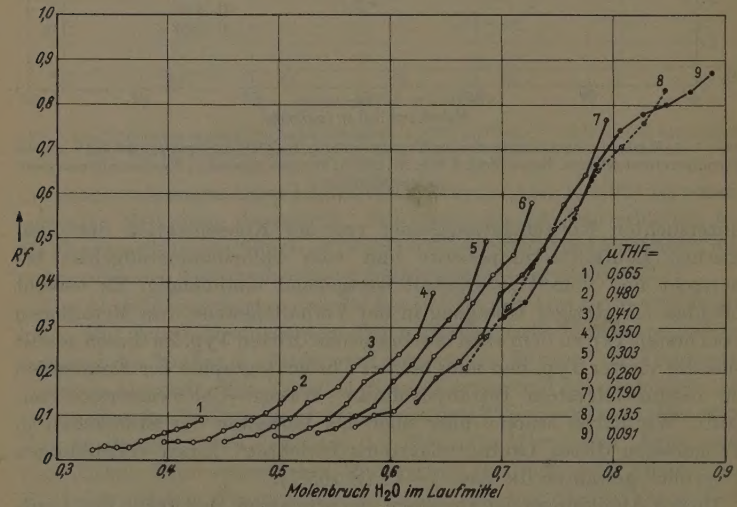

Abb. 9. R_f-Werte von Calcium im System Tetrahydrofuran/H_2O/HCl als Funktion des H_2O- und des Tetrahydrofurangehaltes. Papier: Schl. & Sch. Nr. 2040b. Zimmertemperatur; Konzentrationsangaben in Molenbrüchen μ

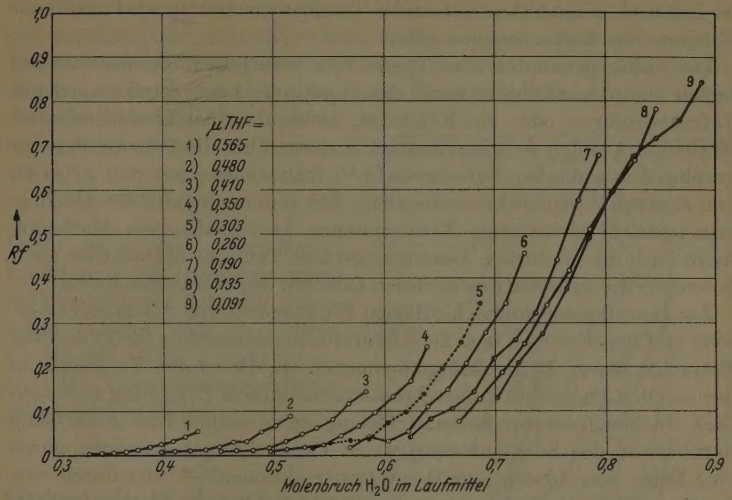

Abb. 10. R_f-Werte von Strontium im System Tetrahydrofuran/H_2O/HCl als Funktion des H_2O- und des Tetrahydrofurangehaltes. Papier: Schl. & Sch. Nr. 2040b; Zimmertemperatur; Konzentrationsangaben in Molenbrüchen μ

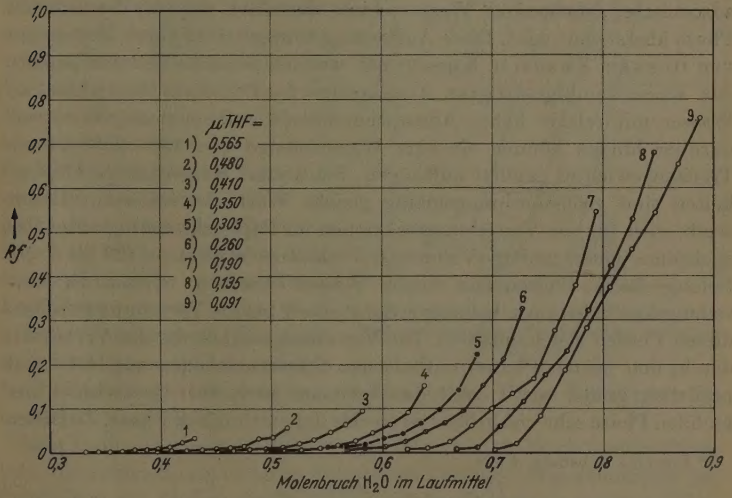

Abb. 11. R_f-Werte von Barium im System Tetrahydrofuran/H_2O/HCl als Funktion des H_2O- und des Tetrahydrofurangehaltes. Papier: Schl. & Sch. Nr. 2040b; Zimmertemperatur; Konzentrationsangaben in Molenbrüchen μ

ist das noch nicht festzustellen; die Transporthemmung wird aber vom Calcium zum Barium rasch stärker.

Die bisher genannten vier Typen von Transportfunktionen werden immer dann beobachtet, wenn die organische Laufmittelkomponente Tetrahydrofuran oder ein Keton ist, nicht aber bei Laufmitteln mit Methanol. Aus den Arbeiten anderer Autoren über die Papierchromatographie anorganischer Substanzen[1,9,13], insbesondere aus den Arbeiten von Sommer[11] scheint hervorzugehen, daß andere aliphatische Alkohole grundsätzlich gleichartige Erscheinungen hervorrufen wie Methanol, wenn auch die graduellen Unterschiede zum Teil sehr beträchtlich sind, besonders die zwischen den niederen Gliedern der homologen Reihe.

Zur Deutung der unterschiedlichen Wirksamkeit von Alkoholen einerseits und von Ketonen und Tetrahydrofuran andererseits bietet sich die Betrachtung von Löslichkeitsphänomenen an, die zu den Vorgängen in der mobilen Phase von Papierchromatogrammen in Beziehung zu setzen sind. In der Literatur herrscht bislang keine einheitliche Auffassung darüber, ob der Substanztransport in Papierchromatogrammen durch eine Folge von Adsorptions-Desorptionsreaktionen[11,12] oder durch eine kontinuierliche Gegenstromverteilung[2,4] bewirkt wird. Im ersten Falle wird die durch Quellung aktivierte Oberfläche der Cellulosemicellen als wirksames Adsorbens angesehen; im zweiten Falle nimmt man an, daß sich an der Oberfläche der Cellulosemicellen eine dünne, aber relativ fest adsorbierte, „stationäre" Wasserschicht ausbildet, die von der mobilen Phase überströmt wird. Diese Auffassung wird gestützt durch Messungen von Horner, Emrich u. Kirschner[8], wonach trockene Cellulosepapiere aus wasserdampfgesättigter Atmosphäre 5—7% ihres Gewichtes an Wasser mit relativ hoher Adsorptionswärme aufzunehmen vermögen; darüber hinaus können sie eine Wassermenge von 150—200% ihres Trockengewichtes capillar aufsaugen. Für andere wasserhaltige Flüssigkeiten sind größenordnungsmäßig gleiche Werte zu erwarten. Damit ergibt sich für die Verteilungsreaktionen im Papierchromatogramm das wirksame Querschnitts-(Volumens-)Verhältnis etwa zu 1:20 bis 1:50. Solange beide Phasen aus reinem Wasser bestehen, müssen die Verteilungskoeffizienten α beliebiger Substanzen für die Verteilung zwischen diesen Phasen gleich eins sein. Die Verteilungszahl G, die das Verhältnis der in den beiden Phasen enthaltenen Substanzmengen angibt*, [7], ist natürlich größer als 1, weil das Volumen bzw. der Querschnitt der mobilen Phase sehr viel größer ist als das der stationären Phase. Zwischen

* Für eine Substanz A gilt

$$\alpha_A = \frac{[A]_m}{[A]_{st}} \text{ und } G = \frac{(\text{Menge } A)_m}{(\text{Menge } A)_{st}} = \alpha \cdot \frac{V_m}{V_{st}},$$

worin [ ] Konzentrationen, V Volumina und die Indices m und st mobile bzw. stationäre Phase bedeuten.

der Verteilungszahl G bzw. dem Verteilungskoeffizienten α und dem chromatographischen R_f-Wert besteht die nachstehende Beziehung, die von MARTIN u. SYNGE[10] aus der Theorie der fraktionierten Destillation abgeleitet wurde und zu der man nach CREMER u. MÜLLER[3] auch durch einfache kinetische Betrachtungen gelangen kann:

$$\frac{1}{R_f} = 1 + \frac{1}{k \cdot \alpha}. \qquad (1)$$

Darin ist α der Verteilungskoeffizient der transportierten Substanz für die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase; die Größe k berücksichtigt das Querschnittsverhältnis beider Phasen. Wegen

$$k \cdot \alpha = G$$

kann man die Gl. (1) auch in der Form

$$R_f = \frac{G}{1+G} \qquad (2)$$

schreiben. Nach dem vorhin Gesagten muß bei Verwendung von reinem Wasser als Laufmittel die Verteilungszahl für beliebige Substanzen Werte von etwa 20—50 annehmen, welchen nach Gl. (2) R_f-Werte von 0,95 bis 0,98 entsprechen. Tatsächlich haben wir beobachtet, daß die R_f-Werte aller von uns untersuchten Substanzen in sehr wasserreichen Laufmitteln gegen einen Wert nahe 0,95 konvergieren, wie unterschiedlich sie auch bei anderen Laufmittelzusammensetzungen verlaufen mögen. Diese Konvergenz ist in Abb. 12 dargestellt.

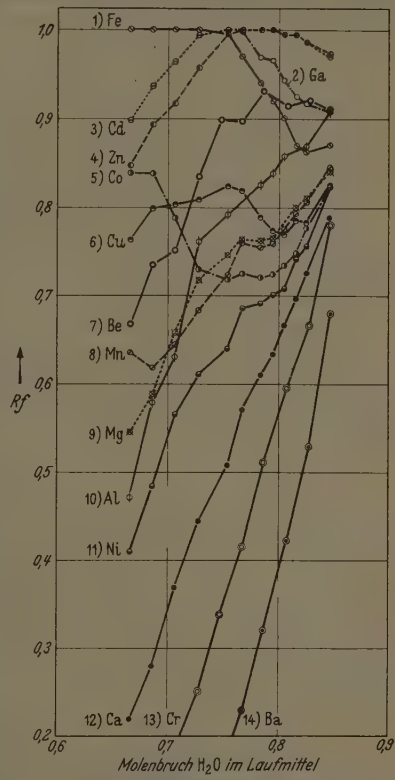

Abb. 12. Konvergenz der R_f-Werte mit steigenden H_2O- und sinkenden HCl-Gehalten der Laufmittel. μTHF 0,135

Man kann aus diesen Beobachtungen folgern, daß die stationäre Phase bzw. die adsorptionswirksame Schicht ein Cellulose-Wasserkomplex ist, in welchen die übrigen Laufmittelkomponenten nur in geringem Umfange eindringen. Diese Folgerung wird wesentlich gestützt durch die schon früher beschriebene Erscheinung der Laufmittelentmischung[11],

deren Ursache in dem Bestreben der Cellulosemicellen zu suchen ist, eine gewisse Menge Wasser fest und bevorzugt zu adsorbieren. Diese Betrachtungsweise führt weiter zu dem Schluß, daß die Änderungen der R_f-Werte im wesentlichen durch Änderungen in der Zusammensetzung der mobilen Phase und damit durch die Verschiebung der in der mobilen Phase vorliegenden Gleichgewichte der Dissoziation, Hydratation, Solvatation und Komplexbildung hervorgerufen werden. Dabei ist es zunächst unerheblich, ob man den Transportvorgang als Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht oder als Verteilungsreaktion auffaßt, zumindest solange die Versuchsbedingungen den linearen Teilen der Adsorptions- bzw. Verteilungsisotherme entsprechen. In jedem Falle dürften die zu transportierenden Kationen in der stationären Phase praktisch ausschließlich als Aquoionen vorliegen. Ihre Konzentration ist dann durch ein entsprechendes Verteilungs- oder Adsorptionsgleichgewicht an die Gleichgewichte in der mobilen Phase angeschlossen. Unter diesen Voraussetzungen ist die den Transport eines Metallions *Me* beherrschende Verteilungszahl G_{Me} in ihrer Abhängigkeit vom chromatographischen Papier P, von der Temperatur T, von den Querschnitten (Volumina) der mobilen und der stationären Phase V_m und V_{st} und von der Konzentration der Laufmittelkomponenten $[Lfm]_i$ in der folgenden allgemeinen Form zu schreiben:

$$G_{Me} = f\,(P,\ T,\ V_m,\ V_{st},\ [Lfm]_i[H_2O]_{st}) \tag{3}$$

Die Größen P und T sind beim praktischen Arbeiten verhältnismäßig gut konstant zu halten. Die Größen V_m und V_{st} gehen nach Gl. (1) und (2) als Quotient V_m/V_{st} in die Verteilungsfunktionen ein. Dieser Quotient soll bei den nachfolgenden Überlegungen in erster Näherung als konstant angesehen werden. Für den Fall eines aus zwei Komponenten, nämlich einem organischen Lösungsmittel und Wasser bestehenden, einphasigen Laufmittels nimmt damit die Verteilungsfunktion die folgende einfache Form an:

$$G_{Me} = f\,([H_2O]_{st},\ [H_2O]_m,\ [Solv]_m) \tag{4}$$

Diese Gleichung enthält die oben begründete Annahme, daß die stationäre Phase im wesentlichen aus reinem Wasser besteht. Der Verteilungsvorgang läßt sich durch folgendes Reaktionsschema darstellen:

$$\begin{array}{l} Me(H_2O)_n \\ \quad \text{I} \quad \Big\| \qquad \text{stat. Phase} \\ \hline \quad\quad \Big\| \qquad \text{mob. Phase} \\ Me(H_2O)_n + n\ Solv \rightleftharpoons Me(Solv)_n + n\ H_2O. \\ \qquad\qquad\qquad\quad \text{II} \end{array} \tag{5}$$

Mit „Solv" werden die Molekeln des organischen Laufmittelanteils (Solvens) bezeichnet; $Me\,(H_2O)_n$ und $Me\,(Solv)_n$ sind die hydratisierten bzw.

solvatisierten positiven Metallionen. Das Schema ist nur mit Einschränkungen gültig, da es allein die Solvatation der Ionen berücksichtigt, nicht aber die Solvatation undissoziierter Molekeln, die bei einigen Substanzen energetisch stark bevorzugt sein kann, besonders in manchen chlorwasserstoffhaltigen Laufmitteln. Zunächst sei jedoch nur die Solvatation der Ionen mit Wasser- oder Lösungsmittelmolekeln berücksichtigt, die in Laufmitteln mit aliphatischen Alkoholen wegen der starken Dipolkräfte und der damit verbundenen weitgehenden Dissoziation gelöster Elektrolyte als Normalfall anzusehen ist. Die bevorzugte Solvatation nicht dissoziierter Molekeln hängt demgegenüber nicht nur von der Dielektrizitätskonstanten bzw. vom Dipolmoment der Laufmittelkomponenten, sondern auch von den speziellen Eigenschaften der jeweiligen Metallsalze ab; sie muß als Sonderfall angesehen werden.

Der Normaltransport von Aquoionen

Nach obenstehendem Schema gilt im einfachsten Falle, wenn nämlich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion II

$$k_{II} = \frac{[Me(Solv)_n] \cdot [H_2O]^n}{[Me(H_2O)_n] \cdot [Solv]^n} \tag{6}$$

sehr klein, die Bildung von Aquoionen in der mobilen Phase gegenüber derjenigen von Solvoionen stark bevorzugt ist, für die Verteilungsreaktion I der Ausdruck

$$k_I = \frac{[Me(H_2O)_n]_m}{[Me(H_2O)_n]_{st}} = \alpha_I \tag{7}$$

und

$$G_I = \frac{[Me(H_2O)_n]_m}{[Me(H_2O)_n]_{st}} \cdot \frac{V_m}{V_{st}}. \tag{8}$$

Diese Beziehung läßt sich mittels kinetischer Betrachtungen in eine Funktion der Laufmittelzusammensetzung umwandeln: Die Bildung eines Aquoions $Me(H_2O)_n$ verläuft über n Schritte. Für jeden dieser Schritte läßt sich eine Wahrscheinlichkeit angeben, die der Wasserkonzentration proportional sein muß.

$$W_i = k_i \ [H_2O]. \tag{9}$$

Der Proportionalitätsfaktor k_i berücksichtigt die dem i-ten Schritt zugehörige Hydratationsenergie. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Bildung eines Aquoions ergibt sich demnach als Produkt der Teilwahrscheinlichkeiten für die mobile Phase zu

$$W_m = k_m \cdot [H_2O]_m^n \tag{10}$$

und für die stationäre Phase zu

$$W_{st} = k_{st} \cdot [H_2O]_{st}^n. \tag{11}$$

Die Wasserkonzentrationen in beiden Phasen bleiben, da sehr große Überschüsse vorhanden sind, praktisch unverändert. Im Gleichgewicht müssen die Konzentrationen der Aquoionen den Bildungswahrscheinlich-

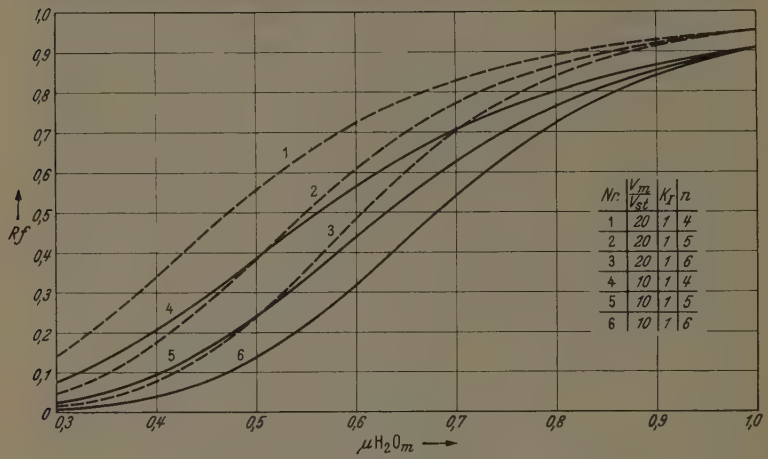

Abb. 13. Normaltransport im Zweistofflaufmittel Solvens/H_2O

keiten proportional sein, so daß man für den Verteilungskoeffizienten k_I und für die Verteilungszahl G_I folgende Ausdrücke erhält:

$$k_I = \frac{W_m}{W_{st}} = \frac{k_m \cdot [H_2O]_m^n}{k_{st} \cdot [H_2O]_{st}^n}, \tag{12}$$

$$G_I = \frac{V_m}{V_{st}} \cdot \frac{k_m \cdot [H_2O]_m^n}{k_{st} \cdot [H_2O]_{st}^n}. \tag{13}$$

Nimmt man an, daß die Proportionalitätsfaktoren k_m und k_{st} annähernd konstant und von der Phasenzusammensetzung unabhängig sind, so daß

$$\frac{k_m}{k_{st}} = K_I \tag{14}$$

wird, und setzt man ferner die Wasserkonzentration (Molenbruch μ) in der stationären Phase voraussetzungsgemäß

$$\mu\, H_2O_{st} \equiv 1, \tag{15}$$

dann erhält man

$$k_I = K_I \cdot \mu H_2O_m^n \tag{16}$$

und

$$G_I = \frac{V_m}{V_{st}} \cdot K \cdot \mu\, H_2O_m^n. \tag{17}$$

Die R_f-Werte hängen dann nach G. (2) folgendermaßen von der Wasserkonzentration μH_2O_m in der mobilen Phase, d. h. im Laufmittel, ab:

$$R_f = \frac{G_I}{1 + G_I} \tag{18}$$

$$R_f = \frac{\frac{V_m}{V_{st}} \cdot K_I \cdot \mu H_2O_m{}^n}{1 + \frac{V_m}{V_{\blacksquare}} \cdot K_I \cdot \mu H_2O_m{}^n} \cdot \tag{19}$$

Der Verlauf dieser Funktion ist in der Abb. 13 für verschiedene Werte von $K_I \cdot \frac{V_m}{V_{st}}$ dargestellt. Er entspricht gut dem Verlauf der R_f-Kurven von Magnesium, Aluminium und Nickel, also dem ersten Typ. Für solche Transporterscheinungen soll im folgenden die Bezeichnung „Normaltransport" benutzt werden. Die in Gl. (19) dargestellte Funktion darf zunächst nur als Typ eine gewisse Berechtigung beanspruchen. Sie bedarf einer Reihe von Verfeinerungen. Insbesondere müssen die mit der Laufmittelentmischung verknüpften Änderungen der Größen $\frac{V_m}{V_{st}}$ und μH_2O_m berücksichtigt werden.

Der quasi-normale Transport von Aquoionen und Solvoionen

Wenn bei einer chromatographischen Verteilungsreaktion die Gleichgewichtskonstante k_{II} der Reaktion II im oben angegebenen Reaktionsschema nicht vernachlässigbar klein ist, muß man damit rechnen, daß in der mobilen Phase neben den Aquokomplexen, $Me(H_2O)_n$, in merklicher Menge auch Solvokomplexe, $Me(Solv)_n$, und besonders Mischkomplexe, $Me(H_2O, Solv)_n$, auftreten, in denen die Metallionen also teilweise mit Wasser, teilweise mit Lösungsmittelmolekeln koordiniert sind. Das wird um so mehr der Fall sein, je geringer die Differenz der Anlagerungsenergien für Wassermolekeln und für Lösungsmittelmolekeln ist. Diese Differenz muß bei Laufmitteln, deren organische Komponenten aliphatische Alkohole sind, im wesentlichen von der Länge der aliphatischen Kohlenstoffkette abhängen. Für andere Stoffklassen sind ähnliche Beziehungen zu erwarten. Ganz allgemein wird mit zunehmender „Wasserähnlichkeit" der organischen Laufmittelkomponente die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Metallion in der mobilen Phase größer; mithin steigen die Verteilungszahl und der R_f-Wert. Die Wahrscheinlichkeit für die einzelnen Solvatationsschritte in der mobilen Phase läßt sich durch eine Funktion

$$W = k\,(\mu H_2O_m + f \cdot \mu Solv_m) \tag{20}$$

angeben. Darin wird durch den Faktor f, der näherungsweise umgekehrt proportional der Kettenlänge der Solvensmolekeln angenommen wird und stets < 1 ist, die mit steigender Kettenlänge abnehmende „Wasserähnlichkeit" und das ebenfalls abnehmende Solvatationsvermögen berücksichtigt. Die Transportfunktion gewinnt damit folgende Form:

$$R_f = \frac{\frac{V_m}{V_{st}} \cdot K_I(\mu H_2O_m + f \cdot \mu Solv_m)^n}{1 + \frac{V_m}{V_{st}} \cdot K_I(\mu H_2O_m + f \cdot \mu Solv_m)^n} . \qquad (21)$$

Ihr Verlauf ist für verschiedene Werte von f in der Abb. 14 dargestellt. Bei sehr kleinen Werten von f ($f \to 0$), die z. B. bei Laufmitteln mit

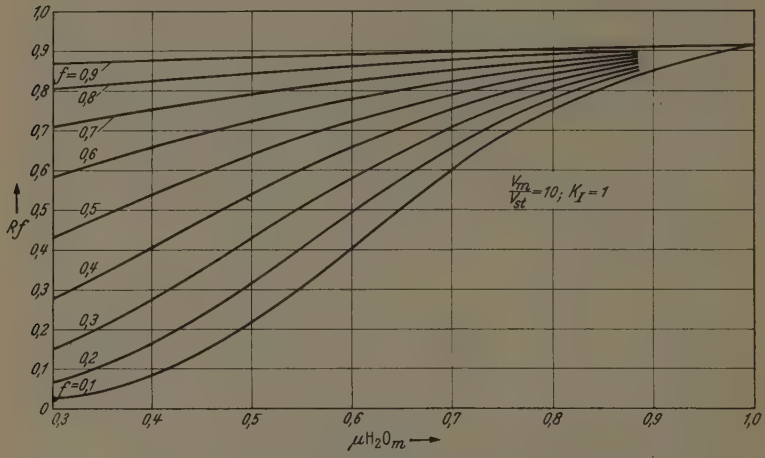

Abb. 14. Quasi-Normaltransport im Zweistofflaufmittel Solvens/H_2O

höheren aliphatischen Alkoholen einzusetzen sind, geht die Gl. (21), die den quasi-normalen Transport von Aquokomplexen und analog gebauten Mischkomplexen beschreibt, in die Funktion für den Normaltransport über.

Der gehemmte Normaltransport

Der eingangs beschriebene vierte Typ von R_f-Kurven, die Transporthemmung durch Chlorwasserstoff, ist vorzugsweise bei relativ großen Ionen zu beobachten. Die Größe des Effektes hängt daneben von der Natur der neben Wasser und Chlorwasserstoff im Laufmittel enthaltenen organischen Komponente ab. Wenn bei den nachfolgenden Erörterungen stets von der Transporthemmung durch Chlorwasserstoff gesprochen wird, so soll damit nicht gesagt werden, daß grundsätzlich gleichartige Wirkungen nicht auch von anderen in den Laufmitteln enthaltenen Säuren ausgehen können.

Die Vorstellungen, mit deren Hilfe die Funktionen für den normalen und quasi-normalen Transport abgeleitet wurden, lassen sich auch zur Deutung der hemmenden Wirkung von Chlorwasserstoff auf den Transport von Aquoionen in salzsauren Laufmitteln verwenden.

Die bei der elektrolytischen Dissoziation des Chlorwasserstoffs entstehenden Protonen und Chloridionen sind natürlich ebenso wie die transportierten Metallionen bestrebt, sich mit einer Hydrat- bzw. Solvathülle zu umgeben. Ihre Konzentration ist aber nicht vernachlässigbar klein gegenüber der Wasser- und Solvenskonzentration im Laufmittel. In den Laufmittelgemischen mit konzentrierter Salzsäure stehen für eine HCl-Molekel bzw. deren Dissoziationsprodukte maximal etwa drei Wassermolekeln zur Verfügung. Die Protonen und die Chloridionen konkurrieren also mit den Metallionen um die vorhandenen Wassermolekeln, etwa nach folgendem Gleichgewicht:

$$Me(H_2O)_n^+ + Cl(H_2O)^- \rightleftharpoons Me(H_2O)_{n-1}^+ + Cl(H_2O)_2^-. \qquad (22)$$

Die Lage des Gleichgewichtes wird dabei wesentlich durch die Ladung und den Radius des Metallions bestimmt; mit zunehmendem Radius wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben. Für die Bildung von Aquoionen in der mobilen Phase, also für den Transport, steht demzufolge eine sehr viel geringere Wassermenge zur Verfügung, als der analytischen Laufmittelzusammensetzung entspricht. Das ist in den Transportgleichungen (19) und (21) durch Korrekturglieder zu berücksichtigen. In grober Näherung kann man die in der mobilen Phase für den Transport von Metallionen verfügbare Wasserkonzentration μH_2O_I durch den Ausdruck

$$\mu H_2O_T = \mu H_2O_m - n' \cdot \mu\, HCl_m \qquad (23)$$

angeben, worin μHCl die im Molenbruch angegebene Chlorwasserstoffkonzentration in der mobilen Phase und n' die mittlere Anzahl der je Mol HCl gebundenen Mole Hydratwasser sind. Aus der Gl. (19) erhält man damit

$$R_f = \frac{\frac{V_m}{V_{st}} \cdot K_I \cdot (\mu H_2O_m - n' \cdot \mu HCl_m)^n}{1 + \frac{V_m}{V_{st}} \cdot K_I \cdot (\mu\, H_2O_m - n' \cdot \mu\, HCl_m)^n}. \qquad (24)$$

Diese Funktion leistet zweierlei: Sie stellt, wie man beim Vergleich der mit verschiedenen Werten von n' berechneten Kurven (Abb. 15, S. 176) mit den experimentell gefundenen R_f-Kurven (Abb. 8—11, S. 106/7) erkennt, den Typ des gehemmten Normaltransportes richtig dar; außerdem gibt sie eine Deutung für die verschieden starke Hemmung verschiedener Ionen. Mit steigendem Ionenradius muß ja wegen des Gleichgewichtes (22) n' größer und mithin die Transporthemmung stärker werden.

Die Funktion (24) ist jedoch aus folgenden Gründen nur als Näherungslösung anzusehen:

a) n' wird, wenn auch nur in geringem Umfange, von der Chlorwasserstoffkonzentration μHCl im Laufmittel und von der Natur der organischen Laufmittelkomponente abhängen;

b) es kann nicht angenommen werden, daß auch bei stark salzsauren Laufmitteln die stationäre Phase der Chromatogramme aus reinem

Wasser besteht. Mögliche HCl-Gehalte der stationären Phase werden wahrscheinlich die Transportkurven zu höheren R_f-Werten verschieben. Diese Verschiebungen lassen sich aber nur schwer abschätzen; deshalb wurde auf eine Verfeinerung der Funktion (24) verzichtet.

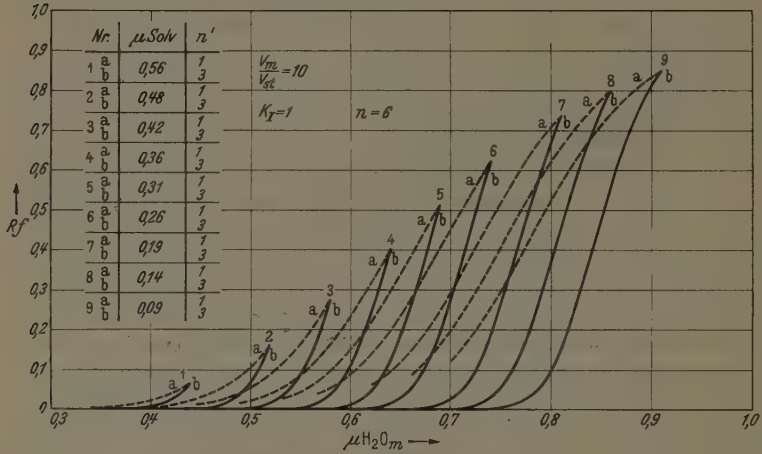

Abb. 15. Hemmung des Normaltransportes durch HCl im Dreistofflaufmittel Solvens/H_2O/HCl

Der anomale Transport

Die in den vorangehenden Abschnitten aus den Hydratations- und Solvatationsgleichgewichten der Ionen abgeleiteten Transportfunktionen enthalten die Voraussetzung, daß die zu chromatographierenden Metallsalze in beiden chromatographischen Phasen praktisch vollständig dissoziiert sind. Diese Voraussetzung ist für die mobile Phase sicher nicht immer erfüllt. Manche Metallsalze, insbesondere manche Metallchloride, lösen sich in vielen organischen Lösungsmitteln ohne merkliche Dissoziation, wobei unter Umständen beträchtliche Solvatationsenergien frei werden können. Die Bildung solcher Metallchloridsolvate ist in dem folgenden Verteilungsschema für salzsaure chromatographische Laufmittel berücksichtigt, in welchem zunächst wiederum eine nur aus Wasser bestehende stationäre Phase angenommen wird:

$$\begin{array}{lll} & Me(H_2O)_n & \\ & \Uparrow & \text{stat. Phase} \\ \text{I} & \Downarrow & \text{II} \qquad\qquad \text{mob. Phase} \end{array}$$

$$Me(H_2O)_n + p\,Cl^- \rightleftharpoons MeCl_p + n\,H_2O \qquad (25)$$

$$+\,q\,Solv$$

$$\Uparrow \quad \text{III}$$

$$MeCl_pSolv_q$$

Neben den Metallchloridsolvaten können sich, wie es bei manchen anorganischen Verteilungsreaktionen der Fall ist, auch solvatisierte Chlorometallatkomplexe in merklicher oder überwiegender Menge bilden. Dieser Vorgang ist ebenfalls durch das Schema (25) darzustellen.

Nach dem oben Gesagten ist das Gleichgewicht der Bruttoreaktion in der mobilen Phase

$$Me(H_2O)_n + p\,Cl + q\,Solv \rightleftharpoons MeCl_pSolv_q + n\,H_2O \qquad (26)$$

bei ausreichender Konzentration des organischen Laufmittelanteiles stark nach rechts verschoben. Die Bildung des Solvates $MeCl_pSolv_q$ muß überdies wegen des Gleichgewichtes II im Reaktionsschema (25) von der Salzsäurekonzentration abhängen.

Nunmehr kann man wiederum einen Ausdruck für die Bildungswahrscheinlichkeit W'_m der Solvate $MeCl_pSolv_q$ formulieren:

$$W'_m = k'_m \cdot [Cl]^p \cdot [Solv]^q. \qquad (27)$$

Die Konzentration des Solvates ist über die Gleichgewichtskonstante k_{III} der Bruttoreaktion (26)

$$k_{III} = \frac{[MeCl_pSolv_q] \cdot [H_2O]^n}{[Me(H_2O)_n] \cdot [Solv]^q \cdot [Cl]^p} \qquad (28)$$

mit der Konzentration der Aquoionen und ihrer Bildungswahrscheinlichkeit W_m [siehe Gl. (12)] verknüpft:

$$\frac{W'_m}{W_n} = \frac{[MeCl_pSolv_q]_m}{[Me(H_2O)_n]_m} = \frac{[Cl]^p \cdot [Solv]^q}{[H_2O]^n} \cdot k_{III} \qquad (29)$$

Daraus folgt mit Gl. (12) und (27)

$$\frac{k'_m \cdot [Cl]^p \cdot [Solv]^q}{k_m \cdot [H_2O]_m{}^n} = k_{III} \cdot \frac{[Cl]^p \cdot [Solv]^q}{[H_2O]_m{}^n} \qquad (30)$$

$$k'_m = k_m \cdot k_{III}$$

und weiterhin die Verteilungszahl

$$\begin{aligned} G &= \frac{V_m}{V_{st}} \cdot \frac{W_m + W'_m}{W_{st}} \\ &= \frac{V_m}{V_{st}} \cdot \frac{[MeCl_pSolv_q]_m + [Me(H_2O)_n]_m}{[Me(H_2O)_n]_m} \\ &= \frac{V_m}{V_{st}} \cdot (K_I \cdot \mu H_2O_m{}^n + K_I \cdot k_{III} \cdot \mu Solv^q \cdot \mu Cl^p), \end{aligned} \qquad (31)$$

wobei, wie es eingangs betont wurde, wieder eine ausschließlich aus Wasser bestehende stationäre Phase angenommen ist und wiederum

$$K_I = \frac{k_m}{k_{st}} \text{ ist.} \qquad (14)$$

Der R_f-Wert ist damit durch die Funktion

$$R_f = \frac{\frac{V_m}{V_{st}} \cdot (K_I \cdot \mu H_2O_m{}^n + K_I \cdot k_{III} \cdot \mu Solv^q \cdot \mu Cl^p)}{1 + \frac{V_m}{V_{st}} \cdot (K_I \cdot \mu H_2O_m{}^n + K_I \cdot k_{III} \cdot \mu Solv^q \cdot \mu Cl^p)} \qquad (32)$$

angegeben, deren Verlauf in der Abb. 16 für bestimmte Werte von V_m/V_{st}, K_I, k_{III}, n, q und p in Abhängigkeit von der Laufmittelzusammensetzung aufgezeichnet ist. Mit zunehmendem k_{III} erhält man Kurvenzüge, die am oberen Rande des Diagramms zusammengedrängt sind, wie es bei Zink, Cadmium, Gallium und Eisen auch beobachtet wurde, während die Abb. 16 etwa das Verhalten von Mangan wiedergibt, bei welchem in weiten Bereichen der Laufmittelzusammensetzung der Normaltransport

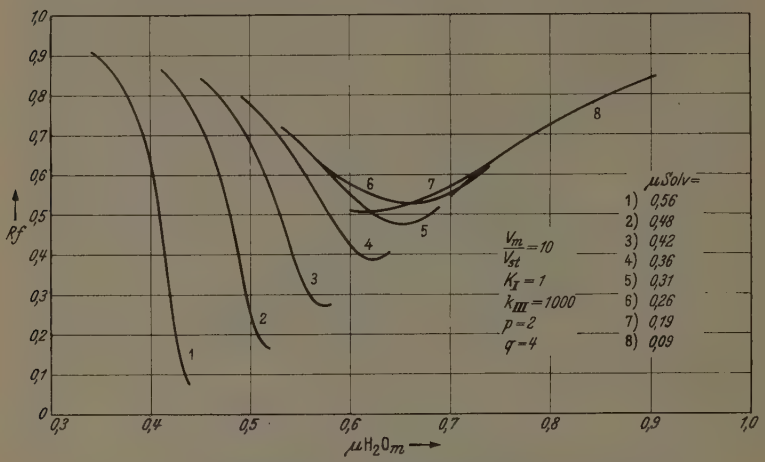

Abb. 16. Anomaler Transport im Dreistofflaufmittel Solvens/H_2O/HCl

den anomalen Transport überlagert. Die Funktion (32) läßt auch erkennen, warum manche Elemente mit dem entmischten Laufmittel vom Startfleck ausgewaschen werden.

In der Gl. (32) ist, wie schon gesagt, der Einfluß möglicher Salzsäuregehalte in der stationären Phase nicht berücksichtigt. Dieser Einfluß kann sich insbesondere dadurch geltend machen, daß sich bei hohen Salzsäurekonzentrationen langsamer wandernde Chlorometallate bilden. In solchen Fällen ist in den Ausdruck für die Verteilungszahl G ein Zusatzglied einzufügen, das die Bildung solcher Chlorometallationen, $(Me\ Cl_r)^-$, berücksichtigt. Die Größe und Form dieses Gliedes ergibt sich leicht, wenn man berücksichtigt, daß der organische Laufmittelanteil in der stationären Phase höchstens in ganz geringem Maße enthalten sein soll, daß also

$$\mu H_2O_{st} + \mu HCl_{st} = 1 \text{ ist.} \qquad (33)$$

Man erhält dann mit der Bildungswahrscheinlichkeit der Chlorometallationen

$$W''_{st} = k'' \cdot \mu\, HCl_{st}{}^r \qquad (34)$$

für die Verteilungszahl den Ausdruck

$$G = \frac{V_m}{V_{st}} \cdot \frac{\Sigma W_m}{W_{st} + W''_{st}}$$
$$= \frac{V_m}{V_{st}} \cdot \frac{\Sigma W_n}{k_{st} \cdot \mu H_2O_{st}^n + k'' \cdot \mu HCl_{st}^r} \qquad (35)$$

Man sieht ohne weiteres, daß bei großen Werten der Bildungskonstanten k_{III} der nicht oder nur wenig extrahierbaren Chlorokomplexe und bei großen HCl-Konzentrationen die Verteilungszahl und damit der R_f-Wert zu kleineren Werten absinkt. Beide werden mit fallendem HCl-Gehalt größer, da

$$p < r$$

ist [vgl. Gl. (27—32)], das Zusatzglied im Nenner der Verteilungszahl also mit einer höheren Potenz von μHCl abfällt als das entsprechende Glied im Zähler. Auf diese Weise sind die Maxima in den R_f-Kurven von Zink und Cadmium zu deuten.

Sind auch die Chlorometallationen, $(MeCl_r)^-$, mit hohem Verteilungskoeffizienten extrahierbar, dann treten natürlich in den R_f-Kurven keine Maxima auf. Diesem Fall entspricht das Verhalten von dreiwertigem Eisen.

Allgemeine Bemerkungen zu den Transportfunktionen

Die in den vorstehenden Abschnitten abgeleiteten Transportfunktionen geben die experimentellen Befunde mit guter Annäherung wieder. Es muß jedoch betont werden, daß bei ihrer Ableitung eine Reihe von Annahmen gemacht wurde, die die quantitative Gültigkeit dieser Funktionen einschränken. Mit einem genügenden Aufwand geeigneter Messungen lassen sich sicherlich einige von diesen Annahmen eliminieren; im vorliegenden Falle kann man aber die sich daraus ergebenden Korrekturen einigermaßen abschätzen. Beispielsweise läßt sich mit einiger Sicherheit sagen, daß das Verhältnis V_m/V_{st} der Phasenvolumina bzw. -querschnitte nahe der Eintauchstelle des Papiers in das Laufmittel ziemlich groß ist, mit zunehmendem Abstand von der Laufmitteloberfläche allmählich auf einen annähernd konstanten Wert absinkt und schließlich an der Front ziemlich abrupt auf den Wert Null abfällt. Das würde bedeuten, daß die Normaltransportkurven (Abb. 13, S 172) in ihren unterem Teil leicht angehoben werden. Auch die Zusammensetzung des Laufmittels an jeder einzelnen Stelle des Papiers muß wegen der Laufmittelentmischung vom Abstand zur Laufmitteloberfläche, von den Eigenschaften des Papieres und von der vorgegebenen Laufmittelzusammensetzung abhängen. Diese Abhängigkeit ist nur schwierig direkt zu messen. Die Änderungen der Konzentrationen werden nahe der Laufmittelfront am größten sein.

An den Transportvorgängen ist sicherlich eine größere Anzahl von Verteilungs- und Solvatationsgleichgewichten beteiligt als diejenige, mit

deren Hilfe die Transportfunktionen abgeleitet wurden. Eine umfassende Theorie müßte auch die gegenseitige Beeinflussung der Laufmittelpartner, Assoziation usw., berücksichtigen.

Die oben angegebenen Transportfunktionen werden aber durch solche Korrekturen nur unwesentlich verändert. Die Funktionen und ihre Grundlagen geben auch eine ausreichende Deutung für den von anderen Autoren beobachteten Einfluß der Temperatur[11] auf die Chromatogramme: Mit steigender Temperatur wird die Dicke der adsorptiv gebundenen Wasserschicht, der stationären Phase, kleiner. Mithin werden das Verhältnis V_m/V_{st} und damit auch die R_f-Werte größer. Bei kleinerem V_{st} ist mit einer geringeren Laufmittelentmischung, also mit kleinerem Abstand zwischen der zweiten und der ersten Laufmittelfront zu rechnen. Das ist auch beobachtet worden[11].

Zusammenfassung

1. Die papierchromatographischen R_f-Werte verschiedener Metalle werden in zahlreichen einphasigen, salzsauren Laufmitteln gemessen und als Funktionen der molaren Laufmittelzusammensetzung dargestellt.

2. Zur Deutung der verschiedenen experimentell gefundenen Typen von R_f-Kurven werden mit Hilfe komplexchemischer und kinetischer Betrachtungen theoretische Ansätze abgeleitet, in denen der chromatographische Transport als kontinuierliche Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen behandelt wird. Diese Ansätze stellen die R_f-Werte als Funktionen der Laufmittelzusammensetzung dar, in welche die Koordinationszahlen der in den chromatographischen Phasen auftretenden Metallkomplexe und die Gleichgewichtskonstanten der entsprechenden Komplexbildungs- und Verteilungsgleichgewichte eingehen. Sie geben die beobachteten Kurven mit guter Näherung richtig wieder.

3. Der Transport hydratisierter Ionen wird als „Normaltransport", der von solvatisierten Ionen als „Quasi-Normaltransport" bezeichnet.

4. Der Transport hydratisierter Ionen kann durch den HCl-Gehalt der Laufmittel stark gehemmt werden. Dieser Einfluß wird mit der Hydratation bzw. Solvatation der im Laufmittel enthaltenen Wasserstoff- bzw. Chloridionen gedeutet. Diese Deutung wird der wachsenden Hemmung mit zunehmendem Radius der transportierten Ionen gerecht.

5. Unter „anomalem Transport" wird die Wanderung solvatisierter, nicht dissoziierter Metallchloridmolekeln oder solvatisierter Chlorometallate verstanden. Die die beobachteten Transportkurven beschreibenden theoretischen Ansätze entsprechen gut den experimentellen Befunden. Der anomale Transport ist wesentlich an die Gegenwart von Chlorid- bzw. Halogenidionen gebunden und von der Art und Konzentration der organischen Laufmittelkomponente abhängig.

6. Trotz der beschränkten Gültigkeit der hier abgeleiteten Funktionen ist zu hoffen, daß die oben beschriebenen Vorstellungen sich als brauchbare Diskussionsgrundlage für die theoretische Behandlung papierchromatographischer Transportvorgänge erweisen und zur Deutung und Ordnung des in der Literatur vorliegenden empirischen Materials führen werden.

7. Darüber hinaus ist zu erwarten, daß mit Hilfe solcher Vorstellungen Auskünfte allgemeiner Natur über das Verhalten von Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln und Anregungen für die Ausarbeitung extraktiver Trennungen gewonnen werden können.

Literatur

[1] Barnabas, T., M. G. Badve u. J. Barnabas: Naturwissenschaften **41**, 478 (1954); vgl. diese Z. **147**, 69 (1955). — [2] Consden, R., A. H. Gordon u. A. J. P. Martin: Biochemic. J. **38**, 224 (1944). — [3] Cremer, E., u. R. Müller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 553 (1951); vgl. diese Z. **135**, 122 (1952). — [4] Hanes, C. S., u. F. A. Isherwood: Nature **164**, 1107 (1949). — [5] Hartkamp, H., u. H. Specker: diese Z. **152**, 107 (1956). — [6] Hartkamp, H., u. H. Specker: diese Z. **158**, 92 (1957). — [7] Hecker, E.: Verteilungsverfahren im Laboratorium. Weinheim: Verlag Chemie 1955. — [8] Horner, L., W. Emrich u. A. Kirschner: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 987 (1952). — [9] Lederer, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 629 (1950); **5**, 185 (1951); vgl. diese Z. **136**, 284 (1952). — [10] Martin, A. J. P., u. R. L. M. Synge: Biochemic. J. **35**, 1358 (1941). — [11] Sommer, G.: diese Z. **147**, 241 (1955). — [12] Stuck, D.: Diss. Freie Univ. Berlin, 1956. — [13] Walker, W. R., u. M. Lederer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 191 (1951); vgl. diese Z. **136**, 286 (1952).

Dipl.-Chem. Dr. H. Hartkamp, Privatdozent Dr. H. Specker,
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,
Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Aus dem Chemisch-physikalischen Institut der Bundesforschungsanstalt für Fleischwirtschaft, Kulmbach (Dir. Prof. Dr. R. Grau)

Über die Bestimmung von Nitrit, Nitrat und Kochsalz in Fleischwaren und Laken*

Von

R. Grau und A. Mirna **

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Mai 1957)

Zu den wichtigen Zusatzstoffen bei der Fleischverarbeitung gehören u. a. Nitrit, Nitrat und Kochsalz. Bei der Fabrikationsüberwachung, wie auch bei der Lebensmittelkontrolle ist es oft notwendig, auf möglichst raschem Wege den Gehalt an diesen Substanzen zu ermitteln. Für Untersuchungen auf Grund des Fleischbeschaugesetzes ist zur Bestimmung des Nitrits das Verfahren mit m-Phenylendiamin anzuwenden. Gewisse dabei auftretende Schwierigkeiten (Temperatureinfluß und Dauer der Farbentwicklung) haben uns veranlaßt, an dessen Stelle die Brauchbarkeit der bekannten Grießschen Reaktion für die quantitative Ermittlung zu untersuchen. Über die Erfahrungen zur Bestimmung des Nitrats nach der Xylenol-Methode von H. Haenni[5] wurde im Jahresbericht der Bundesforschungsanstalt für Fleischwirtschaft von 1955 berichtet. Die mit diesem Verfahren erreichbare Genauigkeit ist zufriedenstellend, die Nachteile liegen aber außer in dem großen Zeitbedarf vor allem in der Verwendung des teuren Silbersulfats. Zur rascheren colorimetrischen Ermittlung des Nitrats erschien uns nach unbefriedigenden Versuchen mit verschiedenen Brucin-Methoden[4,6] sowie auch mit Phenylanthranilsäure[1] die Reduktion zu Nitrit und dessen Umsetzung mit Grießschem Reagens besonders vorteilhaft.

Eine Überprüfung der Nitratbestimmungsmethoden durch R. Müller u. O. Wiedemann[8] ergab, daß die Diphenylamin- und Brucin-Verfahren zu unzuverlässig sind, gute Ergebnisse wurden dagegen mit Natriumsalicylat und Phenoldisulfosäure als Reagens erhalten.

Nach einer älteren Arbeit von G. Romijn[10] soll eine quantitative Überführung in Nitrit mit Zinkpulver und Kieselgur in ammoniakalischer Lösung bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen möglich sein. Eine Über-

* Über die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise von dem einen von uns (A. M.) auf der 13. Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie, Arbeitskreis Südwestdeutschland, vom 26.—27. 4. 1957 in Weinheim berichtet.

** Fräulein E. Grossmann danken wir für ihre fleißige Mitarbeit.

prüfung dieses Verfahrens ergab jedoch unter obigen Bedingungen keine vollständige Umsetzung des Nitrats. Die Reduktion zu Nitrit ist in der Literatur der letzten Jahre erneut beschrieben worden. Nach den von R. H. Bray[2], J. L. Nelson, L. T. Kurtz u. R. H. Bray[9] und P. Woodward[12] angegebenen Verfahren wird die Reduktion in mehr oder minder stark saurer Lösung mit Zinkstaub vorgenommen. Da nur etwa 90% der theoretisch zu erwartenden Nitritmenge gefunden werden, ist anzunehmen, daß in der verhältnismäßig stark sauren Reaktionslösung die Reduktion nicht beim Nitrit stehen bleibt. Wir haben daher versucht, in schwach ammoniakalischer Lösung eine quantitative Umwandlung des Nitrats zu erreichen. Von den zur Reduktion angewandten Metallen (Zn, Ag, Cd bzw. Kombinationen davon) hat sich besonders Cadmium als fein gefälltes Pulver bewährt, wie es durch Ausscheidung aus verdünnter Cadmiumsulfatlösung mit Zink erhalten wird. Die Bestimmung des Nitrats als Nitrit bietet eine Reihe von Vorteilen: So können unter Verwendung von nur einem Reagens und einer einzigen Eichkurve Nitrit und Nitrat ermittelt werden; ferner ist wegen der Farbintensität der Azofarbstoffe die Nachweisempfindlichkeit ziemlich groß.

Bei der üblicherweise angewandten Titration des Kochsalzes nach Mohr besteht, besonders bei niederen Konzentrationen, eine gewisse Unsicherheit in der Erkennung des Indicatorumschlages am Endpunkt, außerdem ist das Verfahren nur im neutralen Bereich anwendbar. Die in der neueren Literatur vielfach empfohlene Bestimmung mit Hg(II)-nitrat in schwach salpetersaurer Lösung unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Indicator bietet den Vorteil der größeren Nachweisempfindlichkeit und des besseren Erkennens des Titrationsendpunktes. Der Indicatorumschlag wird hierbei nicht, wie im Fall der Mohrschen Methode, von einer Niederschlagsbildung beeinflußt. Wir haben in Anlehnung an das von J. F. Thomas[11] angegebene Verfahren die Kochsalzbestimmung mit einer empirisch eingestellten Hg(II)-nitratlösung durchgeführt und hinsichtlich der Verwendbarkeit bei der Untersuchung von Fleischwaren überprüft.

Die Bestimmung der 3 Komponenten — Nitrit, Nitrat und Kochsalz — erfolgte aus dem gleichen Filtrat; dies bedeutet bei Serienuntersuchungen eine wesentliche Zeit- und Materialersparnis.

A. Nitritbestimmung

Reagentien: 1. Gesättigte Boraxlösung. 2. Carrez II-Lösung (300 g $ZnSO_4$/l). 3. Verdünnte Ammoniaklösung (1 Teil 25%iges NH_3 + 4 Teile H_2O). 4. Ungefähr 0,1 n Salzsäure (8,6 ml konz. Salzsäure/l). 5. Grießsches Reagens: Grieß I: 0,6 g Sulfanilsäure + 20 ml Eisessig werden mit H_2O auf 100 ml ergänzt. Grieß II: Man kocht 0,03 g Naphthylamin dreimal mit je 10 ml H_2O aus, filtriert, füllt das Filtrat unter Zusatz von 20 ml Eisessig mit H_2O auf 100 ml auf und bewahrt in gut verschlossenen braunen Flaschen im Dunkeln auf. Das Reagens wird durch Vermischen gleicher Teile I und II unmittelbar vor der Bestimmung hergestellt.

Zur colorimetrischen Bestimmung ist ein vollständig klares Filtrat erforderlich. Die üblichen Klärungsmittel, wie Trichloressigsäure, Carrez, Liquor Ferrioxychlorati, Bleiessig u. a. können nicht verwendet werden. Saure Fällungsmittel führen zur Zerstörung des Nitrits, bei vielen der anderen Klärungsmittel wird die Reduktion des Nitrats gehemmt. Wir haben schließlich als ziemlich zuverlässiges Mittel die Fällung der heißen boraxalkalischen Aufschlämmung der Probe mit Carrez II angewandt. Der p_H-Wert der zu klärenden Lösung darf dabei nicht wesentlich über 6,5—6,7 ansteigen, da sonst die Fällung unvollständig bleibt und kein klares Filtrat zu erhalten ist. Unter den von uns angewandten Bedingungen (10 g Einwaage + 5 ml gesättigte Boraxlösung/200 ml) werden bei Fleischwaren meist p_H-Werte im Bereich 6,0—6,5 erhalten. Die Gefahr einer Zersetzung von bereits vorhandenem Nitrit ist bei diesem p_H-Wert und innerhalb der zur Bestimmung notwendigen Zeit vernachlässigbar gering. Selbst nach 24stündigem Stehen des Filtrats konnte noch keine Abnahme des Nitritgehaltes festgestellt werden.

Zur Bestimmung werden 10 g der gut homogenisierten Probe in einen 200 ml-Kolben eingewogen, nach Zusatz von 5 ml gesättigter Boraxlösung mit etwa 150 ml heißem Wasser aufgeschlämmt und 15 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wird sofort 1 ml Carrez II tropfenweise unter Umschütteln zugegeben, gut abgekühlt — das Fett muß vollständig erstarrt sein — zur Marke aufgefüllt und klar filtriert. (Notfalls wird mehrmals auf das Filter aufgegeben.)

20 ml des Filtrats werden in einen 100 ml-Kolben einpipettiert, nacheinander mit 5 ml verdünnter Ammoniaklösung und 10 ml 0,1 n Salzsäure versetzt (Reihenfolge der Zusätze einhalten!) und auf 100 ml aufgefüllt. Davon vermischt man 10 ml in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml Grießschem Reagens und läßt 15 min im verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur stehen. Die Farbintensität der roten Reaktionslösung wird im Wechsellichtphotometer unter Verwendung des Filters S 53 gemessen.

Tabelle 1. *Eichkurve mit Natriumnitrit*
10 ml Probelösung + 10 ml Grießsches Reagens
Messung: 15 min nach Reagenszusatz
Filter: S 53; d: Schichtdicke in cm

µg $NaNO_2$/10 ml Endlösung	$\frac{E}{d}$
1	0,028
2	0,059
5	0,153
10	0,307
20	0,598
30	0,903
40	1,150
50	1,405

(Zwischen den angegebenen Werten wurde bei den Ablesungen linear interpoliert.)

Eine unter diesen Bedingungen aufgenommene Eichkurve an reinem Natriumnitrit liefert die in der Tab. 1 angegebenen Extinktionswerte. Die Messungen sind gut reproduzierbar, die Abweichungen an Stammlösungen betragen $\pm$ 1—2%. Eine Beeinflussung durch den Überschuß des Fällungsmittels ist nicht festzustellen.

Kochsalz und Kohlenhydrate (in Form von Kristallpur) bis zu einer Menge von je 10 mg in 10 ml Endlösung — das entspricht bei der angewandten Verdünnung 10% in der zu untersuchenden Substanz — ergeben in Standardlösungen durchschnittlich Abweichungen von $\pm$ 2—3%. In Fleischwaren wird zugesetztes Nitrit (10—50 mg-%) zu 95—100% wiedergefunden.

B. Nitratbestimmung

Herstellung des Cadmium-Reduktors. In eine passende Menge einer etwa 3%igen Cadmiumsulfatlösung werden zur Ausfällung des Cadmiums mehrere blanke Zinkstäbe eingesenkt. Das Cadmium schlägt sich als feinkristallinischer Niederschlag am Zink nieder Durch wiederholtes Entfernen des Belages auf mechanischem Wege gelingt es in etwa 6 Std, den größten Teil des Cadmiums auszufällen. Der Niederschlag wird mit destilliertem Wasser mehrfach ausgewaschen und in eine Reduktorsäule eingeschlämmt, deren Boden mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von körnigem Cadmium (Cd grob gepulvert, Merck) bedeckt ist. Wir verwenden Säulen von 7 mm Innendurchmesser, die unten mit einem Schliffhahn versehen sind und am oberen Ende eine trichterförmige Erweiterung aufweisen (s. Abb. 1). Die Schichthöhe des Cadmiums soll etwa 12—15 cm betragen. Vor dem Gebrauch wird der Reduktor mit 0,1 n Salzsäure, Wasser und verdünnter 5%iger NH_3-Lösung durchgewaschen. Um eine konstante Reduktorwirkung zu erzielen, ist es erforderlich, nach dem Durchwaschen mit der NH_3-Lösung die obere Cd-Schicht in ungefähr 3—4 cm Tiefe gründlich aufzulockern; wir verwenden dazu einen entsprechend starken Eisendraht. Nach längerem Gebrauch ist mittels Nitratstandardlösungen der Reduktor hinsichtlich seiner Wirksamkeit zu überprüfen; gegebenenfalls muß dann die Säule entleert und das Cadmium mit 5%iger Salzsäure gut ausgewaschen werden.

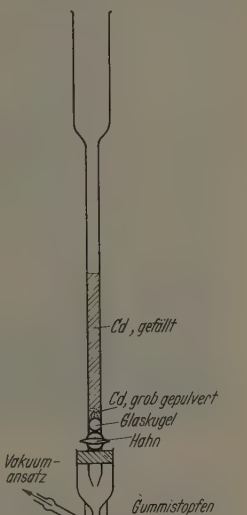

Abb. 1. Reduktorsäule

Zu 20 ml des oben erhaltenen Filtrats gibt man bei Abwesenheit von Nitrit 10 ml 0,1 n Salzsäure, erwärmt auf etwa 70—80° C und gießt nach raschem Zusatz von 5 ml verdünntem Ammoniak die noch warme Lösung auf den Reduktor auf. Bei langsamer Zugabe der Ammoniaklösung zu einer zu heißen Lösung kann eine geringe Trübung auftreten; derartige Ansätze sind zu verwerfen. Der Durchlauf soll mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 ml/min erfolgen; dann wird mehrmals mit heißem Wasser nachgewaschen und nach Abkühlen der reduzierten Lösung auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml des Durchlaufes werden unter den oben angegebenen Bedingungen zur Bestimmung verwendet. Das Nachwaschen mit Wasser kann ziemlich rasch erfolgen, der gesamte Vorgang nimmt etwa 20 min in Anspruch. Es ist darauf zu achten, daß keine Luft in die Reduktorsäule eingesaugt wird.

Um die Durchlaufgeschwindigkeit der Probenlösung bei den einzelnen Säulen möglichst gleich zu halten, wird an dem Auffangkolben mit einem geeigneten Vorstoß ein geringes Vakuum angelegt (s. Abb. 1). Für Serienuntersuchungen haben wir eine Batterie von 6 Reduktorsäulen, wie sie Abb. 2 zeigt, in Verwendung.

Die aus der Eichkurve abgelesenen Natriumnitritwerte werden mit dem Faktor 1,465 auf Kaliumnitrat umgerechnet. Als Korrektur für den Blindwert der Reagentien zieht man 1 μg von dem in 10 ml der Endlösung ermittelten Nitratwert ab.

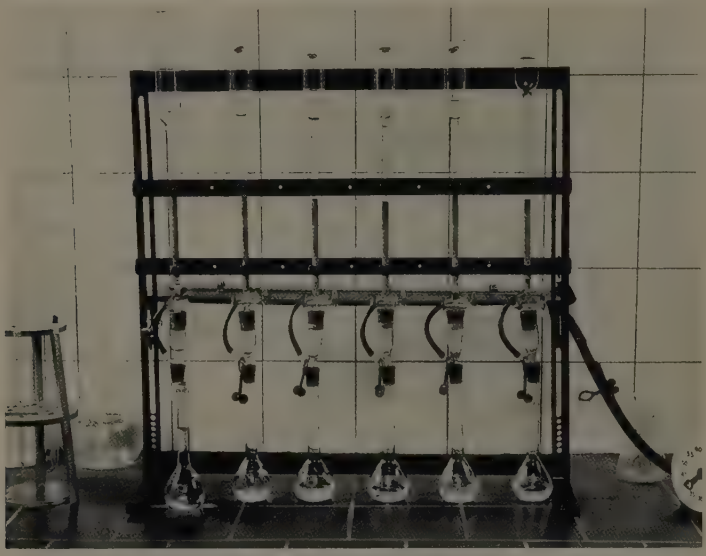

Abb. 2. Reduktorsäulen für die Nitratbestimmung

Die Reduktion des Nitrats geht unter den angegebenen Verhältnissen nur bis zum Nitrit; Chloride und Kohlenhydrate (z. B. Kristallpur) bis zu einer Menge von je 10% in der Einwaage, stören nicht. Lösliche Aminosäuren — geprüft wurden Glykokoll und Glutaminsäure — in einer Konzentration von 1% im Filtrat täuschen einen geringen Nitratgehalt von etwa 1—2 μg/10 ml vor, der aber auf Verunreinigungen der untersuchten Aminosäuren mit Nitrat zurückgeführt werden könnte. Die Abweichungen der Nitratbestimmung an Standardlösungen liegen bei Konzentrationen zwischen 10—70 mg-% KNO_3 im Mittel um $\pm$ 3 bis 5%.

Wenn Nitrat neben Nitrit bestimmt werden soll, muß dieses zuvor entfernt werden. Von den üblichen Zerstörungsmitteln für Nitrit, wie Natriumazid, Amidosulfonsäure, Harnstoff und Methanol-Salzsäure sind die ersten drei ungeeignet. Natriumazid gibt viel zu geringe, Amido-

sulfonsäure zu hohe Werte und bei Harnstoff ist die Zerstörung des Nitrits bekanntermaßen mit einer geringen Nitratbildung verbunden. Wir haben daher zur Entfernung der salpetrigen Säure die Veresterungs-Methode nach W. M. FISCHER[3] mit Methanol-Salzsäure verwendet.

20 ml Filtrat werden mit 5 ml Methanol, 10 ml 0,1 n Salzsäure und einigen Glasperlen während 10 min zu gelindem Sieden erhitzt (Reihenfolge der Reagenszusätze beachten!). Die Reaktion wird zweckmäßigerweise in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben bei aufgesetztem kurzem Steigrohr durchgeführt, um einen Verlust durch Verspritzen der Lösung beim Sieden zu verhindern. Man läßt nach dem Kochen ungefähr eine halbe Minute stehen, setzt dann möglichst rasch durch das Steigrohr 5 ml verdünntes Ammoniak zu und reduziert das vorhandene Nitrat wie oben im Reduktor. Bei geringem Nitritgehalt (bis etwa 5 mg-%) kann auf eine Zerstörung des Nitrits verzichtet und aus der Summe Nitrit und Nitrat, unter Berücksichtigung der gesondert bestimmten Nitritmenge, der Gehalt an Nitrat berechnet werden. In diesem Falle wird das Filtrat zuerst auf etwa 90° C erwärmt, dann erst erfolgt der Zusatz von Ammoniak und 0,1 n Salzsäure in den angegebenen Mengen.

Der Vergleich der Nitratbestimmung nach der Xylenol- und der von uns entwickelten Reduktions-Methode zeigt im allgemeinen eine ausreichende Übereinstimmung, doch dürfte dem letzteren Verfahren in Anbetracht des geringen Zeitbedarfes der Vorzug zu geben sein.

In der Tab. 2 sind einige Werte, die nach den beiden Verfahren an Rohwürsten und Laken erhalten wurden, zusammengestellt.

Tabelle 2

Vergleich der Nitratbestimmung nach der Xylenol- und der Reduktions-Methode

	Xylenol-Verfahren mg-%	Reduktions-Verfahren mg-%
Rohwürste	4,8	6,3
	7,5	8,0
	12,1	11,0
	18,9	18,4
	21,5	21,0
	21,9	22,4
	23,3	22,8
	29,4	30,0
	47,5	51,7
Laken	154,4	148,8
	178,4	167,6
	208,4	214,2

Von dem zu Frischfleisch und Fleischwaren (Schinken) zugegebenen Kaliumnitrat (10—50 mg-%) wurden $\pm$ 5% der eingesetzten Mengen wiedergefunden. Die Genauigkeit der Nitrit- und Nitratbestimmung an Testgemischen unter Zusatz von Nitrit, Kochsalz und Kristallpur war zufriedenstellend.

C. Kochsalzbestimmung

Reagentien. 1. Titerflüssigkeit: 2,92 g Quecksilbernitrat werden unter Zusatz von 0,25 ml konz. Salpetersäure zu 1 l gelöst*. 2. Indicator: 0,5 g Diphenylcarbazon + 0,05 g Bromphenolblau in 100 ml 95%igem Alkohol. 3. Ungefähr 0,1 n Salpetersäure (10 ml konz. Salpetersäure/l).

Eine entsprechende Menge, 5—10 ml des klaren Filtrats, wird mit 5 Tropfen Indicatorlösung versetzt, durch Zusatz von 0,1 n Salpetersäure auf den Gelbumschlag des Indicators (p_H 3,6) eingestellt und dann mit der Titerlösung auf deutlich violetten Farbton titriert. Die gelbe Farbe der Lösung ändert sich während der Titration über Orange nach Violett. Der Endpunkt ist gut zu erkennen und bietet bei einiger Übung keinerlei Schwierigkeiten. Vergleichsbestimmungen nach dem Mohrschen Verfahren ergeben im Durchschnitt Abweichungen von ± 2—3%.

In der Tab. 3 sind einige Ergebnisse der Kochsalzbestimmungen nach den beiden Verfahren gegenübergestellt.

Tabelle 3. *Vergleich der Kochsalzbestimmungen nach dem Mohrschen- und dem Quecksilbernitrat-Verfahren*

	Titration	
	nach Mohr %NaCl	mit Hg(II)-nitrat %NaCl
Rohwurst	4,97	4,93
	5,32	5,26
	4,74	4,61
	4,91	4,96
	4,65	4,74
Luncheon Meat	2,28	2,26
	2,63	2,58
	2,40	2,34
	2,93	2,89
Schinken	2,60	2,58
	4,80	4,84
	2,71	2,72
	4,74	4,87
	6,85	6,92
Laken	14,56	14,34
	15,21	14,98
	8,07	8,09
	7,49	7,28

Die Übereinstimmung ist ausreichend; bei sehr geringen Konzentrationen verdient die Quecksilber(II)-nitrat-Methode den Vorzug.

* Bei der Herstellung ist darauf zu achten, daß das Reagens zuerst in der entsprechenden Menge Salpetersäure gelöst wird. Desgleichen muß das zum Nachspülen des Wägegefäßes verwendete Wasser schwach salpetersauer sein, da es sonst zur Ausfällung von basischen Quecksilbersalzen kommt. Eine bereits aufgetretene Ausflockung kann durch Erwärmung nicht mehr rückgängig gemacht werden, solche Lösungen sind zu verwerfen. Die Einstellung erfolgt gegen eine Kochsalzstandardlösung von 1 mg/ml. Der Titer ist über eine lange Zeit hinweg konstant.

Zusammenfassung

Der Gehalt an Nitrit, Nitrat und Kochsalz in Fleischwaren wird aus einer einzigen Einwaage ermittelt. Die Klärung mit Carrez II in boraxhaltiger Lösung ist mit keinem Verlust an den zu bestimmenden Substanzen verbunden. Im Filtrat wird Nitrit direkt, Nitrat nach der Reduktion zu Nitrit an feingefälltem Cadmium in schwach ammoniakalischer Lösung mit Grießschem Reagens bestimmt. Zur Ermittlung des Kochsalzgehaltes in Fleischwaren ist die Titration mit Quecksilber(II)-nitratlösung und Diphenylcarbazon als Indicator gut geeignet.

Literatur

[1] BILYK, N. A., u. P. I. GONTSCHAROW: Ukrain. chem. J. **20**, 308 (1954). — [2] BRAY, R. H.: Soil Sci. **60**, 219 (1945). — [3] FISCHER, W. M., u. A. SCHMIDT: Z. anorg. allg. Chem. **179**, 332 (1929); vgl. diese Z. **79**, 358 (1930). — [4] GAD, G., M. KNETSCH u. H. SCHLICHTING: Gesundheits-Ing. **69**, 137 (1948). — [5] HAENNI, H.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 67 (1952). — [6] MACDOUGALL, D., and F. E. ROADHOUSE: Canad. J. Res., Sect. F **28**, 280 (1950). — [7] MOHR, F.: Liebigs Ann. Chem. **97**, 337 (1856). — [8] MÜLLER, R., u. O. WIDEMANN: Vom Wasser **22**, 247 (1955); vgl. diese Z. **155**, 446 (1957). — [9] NELSON, J. L., L. T. KURTZ and R. H. BRAY: Analyt. Chemistry **26**, 1081 (1954); vgl. diese Z. **145**, 150 (1955). — [10] ROMIJN, G.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **24**, 586 (1912). — [11] THOMAS, J. F.: J. Amer. Water Works Assoc. **46**, 257 (1954). — [12] WOODWARD, P.: Analyst **78**, 727 (1953); vgl. diese Z. **145**, 219 (1955).

Prof. Dr. R. GRAU,
Bundesforschungsanstalt für Fleischwirtschaft, Kulmbach, Blaich

---

Chemical Laboratories, B.R. College, Agra University (India)

Studies in Bivalent Chromium Salts

Part II*

Reduction of Dye-stuffs with Chromous Sulphate

By

J.P. TANDON and **R.C. MEHROTRA**

(Eingegangen am 27. Mai 1957)

Many dyestuffs like nitro and azo-dyes[4] and dyes which yield colourless leuco compounds[5,8,9] can be titrated successfully with titanous salts. GREEN[3] used titanous chloride for determining the constitution of aniline black, since it reduces quinoid-N= =N—groups quantitatively to benzoid group, —NH— —NH—. Methylene blue[5,10] indigotine[1,6,7], crystal violet, eosin[2], malachite green, magenta and orange G all have been titrated against titanous chloride. In the present

* Part I: See Z. analyt. Chem. **158**, 20 (1957).

investigations the above dyes were titrated against chromous sulphate and titanous chloride simultaneously and comparative studies of the reduction made. The results show that the above dyes can be successfully titrated against chromous sulphate with the added advantage that the reduction is much faster.

Experimental

Materials. Ferrous ammonium sulphate (B. D. H., A. R.), all the dyes and chrome alum violet of C. P. quality and titanous chloride (15%, B. D. H., technical) were used.

Solutions used

(i) *Chromous and ferric solutions.* Prepared in the same manner as described in the previous communication[12].

(ii) *Titanous chloride.* 40 ml of titanous chloride was boiled for about a minute with 60 ml of concentrated hydrochloric acid in a small flask. The mixture was then cooled and made up to a litre. This was stored under hydrogen.

(iii) *Dyes.* In all cases the dyes were directly dissolved in water to give aqueous solutions of suitable strength except in the case of indigo which was sulphonated before use.

Methylene Blue

Method. 50 ml of the dye solution was taken into a conical flask fitted with a three-bored cork. 4 ml of concentrated hydrochloric acid were added and carbon dioxide bubbled for about 5 min. It was then titrated against titanous chloride solution. Next time the same quantities were taken and titrated with chromous sulphate solution.

Table 1. *Titration of Methylene Blue with Titanous Chloride and Chromous Sulphate*

1	2	3	4	5	6
Reducing agent	Amount of iron in 25 ml of ferric solution	The volume of reducing agent required by 25 ml of iron solution	Iron equivalent of 1 ml of reducing agent	The volume of reducing agent required by 50 ml of methylene blue solution	Iron equivalent corresponding to (5)
	g	ml	g	ml	g
$TiCl_3$	0.07155	33.0	0.00217	38.4	0.08333
$CrSO_4$	0.07155	12.6	0.00568	14.7	0.08349
$TiCl_3$	0.07155	38.7	0.00185	29.7	0.05495
$CrSO_4$	0.07155	13.85	0.00517	10.65	0.05506

Indigo, Crystal Violet, Eosin, Malachite Green, Magenta and Orange G

According to Piccard[11], tartaric acid exerts a catalytic influence on the reduction of dye-stuffs with titanous chloride. Its use was found helpful in the titrations with chromous sulphate also. However, if Rochelle salt is used sparingly soluble tartrate of potassium is produced in considerable quantity, which interferes in the titration.

The general procedure followed was the same in all cases. A mixture of 50 ml of the dye and 25—50 ml sodium tartrate (about 20%) was taken in the titration

flask and boiled. After being bubbled with carbon dioxide for about 5—10 min, the solution was titrated successively with titanous chloride and chromous sulphate solutions.

In the Table 2 are given the results obtained with various dyes. It was found that addition of alcohol was helpful in the cases of crystal violet, eosin, malachite green and magenta, as this tended to check the sticking tendency of the dye to the sides of the titrating vessel. In the case of orange G the titration was carried out in the presence of hydrochloric acid and no tartrate was employed.

Table 2. *Titration of Sulphonated Indigo, Crystal Violet, Eosin, Malachite Green, Magenta and Orange G with Titanous Chloride and Chromous Sulphate*

1	2	3	4	5	6
Reducing agent	Amount of iron in 25 ml of ferric solution	The volume of reducing agent required by 25 ml of iron solution	Iron equivalent of 1 ml of reducing agent	The volume of reducing agent required by 50 ml of dye solution	Iron equivalent corresponding to (5)
	g	ml	g	ml	g
			Sulphonated Indigo		
$TiCl_3$	0.07128	46.4	0.00154	26.1	0.04019
$CrSO_4$	0.07128	17.9	0.00398	10.05	0.04000
			Crystal Violet		
$TiCl_3$	0.0874	42.45	0.00206	27.6	0.05686
$CrSO_4$	0.0874	23.0	0.00380	15.0	0.05700
			Eosin		
$TiCl_3$	0.07128	46.4	0.00154	21.0	0.03234
$CrSO_4$	0.07128	17.9	0.00398	8.15	0.03244
			Malachite Green		
$TiCl_3$	0.07128	46.4	0.00154	29.8	0.04589
$CrSO_4$	0.07128	17.9	0.00398	11.5	0.04577
			Magenta		
$TiCl_3$	0.07128	52.1	0.00137	19.8	0.02713
$CrSO_4$	0.07128	18.1	0.00394	6.85	0.02699
			Orange G		
$TiCl_3$	0.07128	49.25	0.00145	44.0	0.0638
$CrSO_4$	0.07128	15.5	0.0046	13.8	0.0635

Summary

It has been shown in these investigations that the titrations of methylene blue, indigo, crystal violet, eosin, malachite green, magenta and orange G can be carried out successfully with chromous sulphate solution. Comparative results with titanous chloride and chromous sulphate indicate a fair degree of agreement. However, the reduction is found to be more facile with chromous sulphate.

The authors' thanks are due to Dr. R. N. Singh, Professor of Chemistry, B. R. College, Agra, for providing laboratory facility and encouragement.

References

[1] Bergtheil, C. J., and R. V. Briggs: J. Soc. chem. Ind. **1906**, 729. — [2] Bloxam, W. P.: J. Soc. chem. Ind. **1906**, 735. — [3] Green, A. G., and A. E. Woodhead: J. chem. Soc. **97**, 2388 (1910). — [4] Knecht, E.: J. Soc. Dyers Colourists **19**, 169 (1903). — [5] Knecht, E.: J. Soc. Dyers Colourists **21**, 9 (1905). — [6] Knecht, E.: J. Soc. Dyers Colourists **25**, 135 (1909). — [7] Knecht, E.: J. Soc. Dyers Colourists **21**, 292 (1905). — [8] Knecht, E., and E. Hibbert: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 548 (1920). — [9] Knecht, E., and E. Hibbert: J. chem. Soc. **125**, 1542 (1924). — [10] Neumann, B., and R. K. Murphy: Z. angew. Chem. **26**, 613 (1913). — [11] Piccard, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4341 (1909). — [12] Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra: Z. analyt. Chem. **158**, 20 (1957).

Dr. R. C. Mehrotra, Department of Chemistry, Lucknow University (India)

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der ADOX-Fotowerke Dr. C. Schleussner, Neu-Isenburg

Schnellmethode zur Silberbestimmung in photographischem Material mittels Differentialtitration

Von

A. Schulze

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Juni 1957)

Zur Silberbestimmung in photographischen Filmen und Emulsionen sind verschiedene Methoden bekannt[1]; eine von ihnen ist die potentiometrische Titration, für die das Material durch Fixage aufbereitet werden kann.

Es ist außerdem bekannt, daß die potentiometrische Differentialtitration[2] gegenüber der normalen potentiometrischen Titration Ergebnisse erhöhter Genauigkeit ermöglicht. Sie bedarf allerdings, wenn sie in üblicher Weise durch Nachtitration oder durch jeweiliges Mischen der Flüssigkeitsanteile in den Elektrodenräumen durchgeführt wird, einer wesentlich längeren Zeit.

Von folgender Überlegung ausgehend gelangt man zu einer Schnellmethode auf der Basis der Differentialtitration: Die für die Durchführung einer Differentialtitration notwendigen temporären Konzentrationsunterschiede lassen sich auch ohne Trennung der Elektrodenräume in einfacher Weise durch eine entsprechende geometrische Anordnung der Eintropfstelle der Titerlösung und der Elektroden erreichen. Es muß lediglich dafür gesorgt werden, daß die Lösung im Titriergefäß nach der Reaktion eine der beiden gleichartigen Elektroden mit einem kon-

stanten zeitlichen Vorlauf erreicht. Durch dauerndes gleichmäßiges Rühren während des Zulaufs der Titerlösung kann diese Bedingung ohne Schwierigkeit erfüllt werden. Dann können sich nur in der Nähe des Äquivalenzpunktes so große Unterschiede bezüglich des Konzentrationsverhältnisses der potentialbestimmenden Komponente ausbilden, daß zwischen den beiden Elektroden eine meßbare Potentialdifferenz entsteht.

Abb. 1. Ansicht der Apparatur

Die Titration wird im vorliegenden Falle zweckmäßig mit Na_2S-Lösung (etwa 0,05 n) in schwach alkalischem Medium durchgeführt; als Elektroden benutzt man zwei Ag/Ag_2S-Elektroden. Als Titriergefäß dient ein Becherglas (Abb. 1). Die Eintropfstelle der Sulfidlösung und die Elektroden befinden sich auf einer schwach gekrümmten Spirale (Abb. 2, S. 194). Die Geschwindigkeit des genau im Zentrum sitzenden Rührwerkes wird so eingestellt, daß die Strömung gerade laminar bleibt. Der Auslauf der Bürette wird zu einer Spitze ausgezogen, aus der die Lösung mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,2 ml/sec in kontinuierlichem Strahl ausfließt. Benutzt man als Anzeigegerät ein Galvanometer geringer Trägheit, so ist der Endpunkt als Umkehrpunkt des Ausschlags sehr genau zu erkennen.

Abb. 3 zeigt eine Titrationskurve als Beispiel.

Durch die notwendige geringe Verzögerung des Konzentrationsausgleichs tritt ein von Titrier- und Rührgeschwindigkeit abhängiger Fehler auf, der unter den angegebenen Bedingungen maximal 0,1 ml beträgt. Er kann jedoch weitgehend kompensiert werden, wenn die Faktorbestimmung der Na_2S-Lösung mit vorgelegter Silbernitratlösung in der gleichen Apparatur durchgeführt wird.

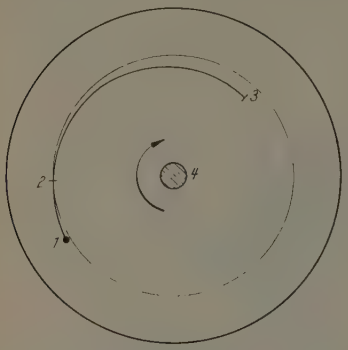

Abb. 2. Schematischer Aufbau der Apparatur. *1* Eintropfstelle; *2* u. *3* Elektroden; *4* Rührer

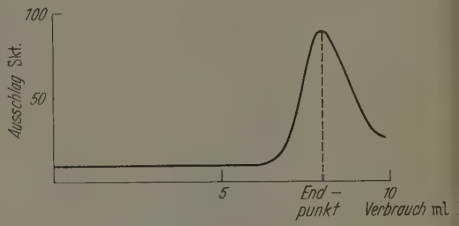

Abb. 3. Beispiel einer Titrationskurve

In den Tab. 1 und 2 sind einige an verschiedenen photographischen Emulsionen durchgeführte Silberbestimmungen nach der beschriebenen Methode und nach Volhard[3] gegenübergestellt.

Tabelle 1. *Silberbestimmung an Filmmaterial* (g $AgNO_3/m^2$)

Diff.-Titr.	Volhard	Differenz	Differenz in %
20,1	20,2	0,1	0,5
17,7	17,7	0,0	0,0
13,8	13,8	0,0	0,0
12,5	12,7	0,2	1,7
11,5	11,5	0,0	0,0
10,6	10,4	0,2	2,0
7,8	7,8	0,0	0,0
6,6	6,7	0,1	1,5

Tabelle 2. *Silberbestimmung an Emulsionen* (% $AgNO_3$)

Diff.-Titr.	Volhard	Differenz	Differenz in %
6,3	6,2	0,1	1,6
5,8	5,7	0,1	1,7
4,7	4,6	0,1	2,2

Es ist selbstverständlich, daß sich die Methode zur Bestimmung anderer Stoffe analog verwenden läßt, sobald sich für die Titration geeignete Elektroden finden lassen.

Literatur

[1] Hay, A.: Handbuch d. Photographie V, S. 4ff. — [2] Milazzo, G.: Elektrochemie, S. 182. Wien: Springer 1952. — [3] Treadwell, W. D.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, S. 612. Leipzig u. Wien: Deuticke 1927.

Dr. Achim Schulze, ADOX-Fotowerke, Werk Neu-Isenburg

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerke Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol

Zur indirekten maßanalytischen Bestimmung des Molybdäns mit Äthylendiamintetraessigsäure

Von

E. Lassner und **H. Schlesinger**

(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Bei dem Versuch, das von A. de Sousa[3] entwickelte Verfahren zur indirekten titrimetrischen Bestimmung des Molybdäns mit Äthylendiamintetraacetat als Betriebsmethode einzuführen, ergaben sich einige Schwierigkeiten. Es wurde deshalb versucht, diese zu beseitigen und das Verfahren zu vereinfachen.

Die Methode von de Sousa arbeitet im Prinzip folgendermaßen: Das Molybdän wird bei p_H 8—9 mit Calciumchloridlösung als Calciummolybdat gefällt, durch Filtration abgetrennt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockene eingedampft. Durch Erhitzen des Rückstandes auf dem Sandbad führt man die Molybdänsäure in eine unlösliche Form über. Danach nimmt man das abgeschiedene Calciumchlorid mit Wasser auf und bestimmt das Calcium maßanalytisch mit ÄDTA unter Verwendung von Murexid als Indicator, wobei ein g-Atom Calcium einem Mol Molybdän entspricht.

Bei eingehender praktischer Überprüfung dieser Arbeitsvorschrift ist festgestellt worden, daß die Fällung von Molybdat mit gesättigter Calciumchloridlösung unzweckmäßig ist, da die Anwesenheit eines so großen Überschusses an Calciumionen eine starke Verunreinigung des Niederschlages (Einschluß von Calcium) zur Folge hat und außerdem die Auswaschdauer unnötig verlängert. Der quantitative Verlauf der Fällung in der Hitze ist schon bei 5—10fachem Überschuß an Calciumion gewährleistet.

Ein zweimaliges Waschen des Niederschlages mit calciumchloridhaltigem Wasser, wie in obengenannter Arbeit vorgeschrieben, ist nicht

notwendig, da man anschließend gezwungen ist, den Niederschlag vollständig calciumfrei zu waschen.

Hat man die alkalische Molybdatlösung über einen Alkalicarbonataufschluß hergestellt, wie es im Verlauf einer Analyse meist der Fall ist, säuert man die Lösung vor der Fällung an und erhitzt zum Sieden, um das Kohlendioxyd zu vertreiben. Bei Unterlassung dieser Maßnahme werden durch das Calciumsalz erhebliche Mengen Calciumcarbonat ausgefällt, was zu Überwerten führt.

Zum Zweck der besseren Indication des Titrationsendpunktes verwendet man vorteilhaft ein Substitutionsverfahren[1] (Magnesiumkomplexonat-Eriochromschwarz T), da die Erkennung des Murexid-Umschlages viel Übung erfordert und bei weitem nicht so genau ist, wie der Eriochromschwarz T-Umschlag[2].

Weiterhin ist festzustellen, daß sich Calcium in Gegenwart von Molybdat in der Kälte quantitativ komplexometrisch bestimmen läßt, denn eine Niederschlagsbildung tritt erst bei erhöhter Temperatur ein. Der Calciummolybdatniederschlag ist in der Siedehitze in überschüssigem ÄDTA vollständig löslich. Die Löslichkeit bei Zimmertemperatur ist gering.

Daher ist es möglich, den Molybdängehalt einer Lösung zu bestimmen, indem man das Molybdän als Calciummolybdat fällt, den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure in Lösung bringt und anschließend in der auf p_H 10 gepufferten Lösung das Calcium mit ÄDTA titriert. Das zeitraubende Eindampfen der salzsauren Lösung des Calciummolybdatniederschlages und die Abtrennung der Molybdänsäure sind dadurch umgangen.

Eine weitere Vereinfachung des Arbeitsvorganges wird auf folgende Art erreicht. Man setzt der Flüssigkeit nach der Fällung des Calciummolybdats etwas Kaliumcyanid zu, um Schwermetallspuren zu maskieren und damit eine etwaige Blockierung des Indicators auszuschalten. Das überschüssige, in Lösung befindliche Calcium bindet man durch Zugabe von ÄDTA, wobei Eriochromschwarz T in Verbindung mit Magnesiumkomplexonat als Indicator dient. Der Niederschlag löst sich durch Zusatz eines gemessenen Überschusses an ÄDTA-Maßlösung in der Hitze und das überschüssige ÄDTA wird mit gestellter Magnesiumlösung zurücktitriert. Die verbrauchte ÄDTA-Menge ergibt die dem Molybdat entsprechende Menge Calcium.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate zeigen eine befriedigende Reproduzierbarkeit. Die Dauer für eine Bestimmung beträgt etwa 20 min.

Störende Elemente, wie Kupfer, Nickel, Kobalt und Quecksilber werden durch den erwähnten Kaliumcyanidzusatz maskiert. Eisen scheidet sich bereits beim Lösen der Sodaschmelze in Wasser ab und kann leicht durch Filtration entfernt werden. Aluminium fällt beim Ammoniakalisch-

machen der Lösung als Hydroxyd aus und wird zweckmäßig vor der Calciumchloridfällung abfiltriert. Wolfram stört in jedem Fall. An der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung von Molybdän und Wolfram nebeneinander unter ähnlichen Bedingungen wird derzeit gearbeitet.

Lösungen und Reagentien

20%ige Calciumchloridlösung.

Pufferlösung p_H 10: 54 g Ammoniumchlorid und 350 ml Ammoniak (25%ig) werden mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt.

Festes Kaliumcyanid.

Eriochromschwarz T: Man verwendet eine feste Verreibung mit Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 100.

Festes Magnesiumkomplexonat.

Etwa 0,5 m ÄDTA-Lösung: 146 g Äthylendiamintetraessigsäure werden unter Zugabe von 20 g Natriumhydroxyd (100%ig) gelöst und auf 1 l aufgefüllt.

0,1 m ÄDTA-Lösung: Man löst 37,22 g Dinatriumsalz-Dihydrat der Äthylendiamintetraessigsäure in Wasser und füllt auf 1 l auf.

0,1 m Magnesiumlösung: Man löst eine entsprechende Menge Magnesiumsalz in Wasser und füllt auf 1 l auf. Den genauen Titer der Lösung ermittelt man durch Titration mit der 0,1 m ÄDTA-Lösung.

Molybdatlösung: Eine Lösung von Molybdäntrioxyd p. a. in Natronlauge wird mit Wasser entsprechend verdünnt.

Arbeitsvorschrift

Die alkalische Molybdatlösung wird mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von Ammoniak wird auf p_H 10 eingestellt und mit 5 ml 20%iger Calciumchloridlösung in der Siedehitze gefällt. Diese Menge des Fällungsmittels genügt für Molybdänmengen bis zu 250 mg. Nach kräftigem Aufkochen kühlt man ab, setzt 30 ml Pufferlösung und je 1 Spatelspitze Kaliumcyanid, Magnesiumkomplexonat und Eriochromschwarz T zu. Nun titriert man mit einer etwa 0,5 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau, bringt mit Magnesiumlösung auf gerade Rot und mit 0,1 m ÄDTA-Lösung wiederum auf Blau. Nach Zugabe eines gemessenen Überschusses an 0,1 m ÄDTA-Lösung (für die oben angegebenen Molybdänmengen etwa 25—30 ml) löst man den Niederschlag durch Erhitzen bis knapp an die Siedegrenze. Der ÄDTA-Überschuß wird heiß mit gestellter Magnesiumlösung bis zum Farbumschlag nach Rot rücktitriert. 1 ml 0,1 m ÄDTA-Maßlösung entspricht 9,595 mg Molybdän.

Bemerkungen zur Arbeitsvorschrift

Bei der Zugabe von Eriochromschwarz T ist eine gewisse Vorsicht geboten, da der Indicator anfänglich nur eine sehr schwache Färbung hervorruft, die langsam stärker wird. Dies ist auf eine teilweise Adsorption des Farbstoffes am Niederschlag zurückzuführen. Setzt man zuviel Farbstoff zu, so ist die Flüssigkeit nach dem Lösen des Niederschlages zu stark gefärbt.

Zur Abbindung des freien Calciums verwendet man eine konz. ÄDTA-Lösung, deren Titer nicht ermittelt werden muß. Auf Grund des großen Tropfenfehlers ist es notwendig, mit Magnesiumlösung wieder auf Rot und erst anschließend mit 0,1 m

ÄDTA-Lösung auf Blau zu titrieren. Die Einstellung dieses Endpunktes muß möglichst rasch erfolgen, da bei Komplexonüberschuß geringe Mengen des Niederschlages in Lösung gehen können.

Bei der Rücktitration kommt man durch „Pendeln" näher an den Endpunkt heran, indem man nach Erreichen des ersten Umschlages, einige ml ÄDTA-Lösung zusetzt, erneut auf Rot titriert usw. Durch Mitteln der einzelnen Werte werden die Resultate verbessert.

Resultate

Die Tab. 1 zeigt eine Reihe von nach obiger Vorschrift erhaltenen Versuchsergebnissen.

Tabelle 1

mg Mo geg.	mg Mo gef.	mg Diff.
50,0	49,4	— 0,6
100,0	100,4	+ 0,4
100,0	100,1	+ 0,1
100,0	99,8	— 0,2
100,0	99,4	— 0,6
150,0	149,7	— 0,3
150,0	150,3	+ 0,3
200,0	200,2	+ 0,2
200,0	201,0	+ 1,0

Wie aus obigen Werten zu entnehmen, ist mit einem relativen Fehler von etwa einem Prozent zu rechnen.

Zusammenfassung

Es wird eine einfache Methode zur Bestimmung von Molybdän durch indirekte komplexometrische Titration gegeben. Nach der Fällung des Molybdats mit Calciumchlorid bindet man das freie, in Lösung befindliche Calcium mit ÄDTA. Der Niederschlag wird nun ohne zu filtrieren mit einem gemessenen ÄDTA-Überschuß in der Hitze in Lösung gebracht und anschließend wird der ÄDTA-Rest mit Magnesiumlösung rücktitriert. Als Indicator verwendet man Eriochromschwarz T. Die verbrauchte ÄDTA-Menge ist dem Calcium des Calciummolybdats und damit dem Molybdän äquivalent. Der relative Fehler beträgt etwa 1%.

Literatur

[1] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia (Zürich) **2**, 56 (1948). — [2] Flaschka, H.: Fortschr. chem. Forsch. **3**, Nr. 2, 285 (1955). — [3] de Sousa, A.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 215 (1955); vgl. diese Z. **148**, 232 (1955/56).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Erik Lassner, Metallwerk Plansee Ges.m.b.H., Reutte/Tirol, Österreich

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. E. Beyer, *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden. Band 1: Elektrometrische Meßmethoden.* 240 Seiten mit 130 Abbildungen. Fachbuchverlag Leipzig, 1956. Preis 16,— DM.

Der Verf. gibt einen Überblick über die wichtigsten elektrometrischen Meßmethoden, die er in 7 Hauptabschnitte gliedert: Konduktometrie, Potentiometrie, potentiometrische p_H-Messung, elektrolytische Analyse, Polarographie einschließlich Polarometrie und Amperometrie, DK-Metrie und Hochfrequenztitrationen. Jeder Abschnitt ist nochmals unterteilt in die Besprechung der Grundlagen, Meßmethoden, Anwendungen und Einzelbestimmungen. Die Grundlagenbesprechung setzt besonders in den ersten Kapiteln nur einige primitive Kenntnisse voraus. Häufig werden sogar noch fast selbstverständliche Dinge in einer sehr vereinfachten Form erklärt, so daß es jeder Fachschüler verstehen kann. Es werden aber auch schwierigere Probleme angeschnitten und Formeln verwendet, zu deren Erklärung auf Lehrbücher verwiesen wird. Besonders in den letzten Kapiteln werden Schaltungen besprochen, die ohne Vorkenntnisse nicht mehr zu verstehen sind. Der wertvollste Teil des Buches ist die Besprechung der Meßmethoden und ihrer Anwendung. Die praktische Durchführung der Aufgaben wird sehr gut von verschiedenen Seiten aus beleuchtet, und Fehlermöglichkeiten werden behandelt. Diese Kapitel sind auch für den Betriebschemiker durchaus wertvoll. In bezug auf die Zusammenstellung der Einzelmethoden erhebt der Verf. keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Hildegard Pluskal

Spektralanalyse. *In einem Übersichtsreferat über Instrumentation für schnelle spektrochemische Analysen* berichtet J. W. Kemp[1] über einige Geräte der ARL zur optischen und zur Röntgenspektralanalyse. Er behandelt hierbei einerseits das ARL-Quantometer mit 2 m Gitter und den ARL-Quantographen und andererseits die Röntgenstrahl-Quantometer der gleichen Firma. In tabellarischen Übersichten wird auf die optischen Emissionsempfindlichkeiten und die Grenzempfindlichkeit bei der Röntgenspektralanalyse eingegangen. J. van Calker

Über die Bestimmung von Beimengungen in Thorium- und Berylliumverbindungen durch Spektralanalyse nach dem Verdampfungsverfahren berichten A. N. Zajdel, N. I. Kalitejevskij, L. V. Lipis und M. P. Čajka[2] im Anschluß an eine frühere Mitteilung[3]. Als Prüfstoffe werden ThO_2 *und* BeO angewandt, die im Vakuum hoch verglüht werden. Das sehr glühfeste ThO_2 (das oberhalb 3000° C schmilzt, bei 4400° C siedet), verdampft bei den angewandten Glühtemperaturen nicht im geringsten, während die meisten Beimengungen im Vakuum bereits bei 1800—1900° C überdestillieren (einzig Be- und Ti-Oxyd erfordern ein Erhitzen auf 2000—2100°C). 50 mg ThO_2 werden auf 1900° C erhitzt, die Verdampfung dauert 60 sec. Die auf eine

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1838—1843 (1956). Research Labs., Glendale, Calif. (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **12**, 17—22 (1957) [Russisch] (mit engl. Zus.fass.). Univ. Leningrad.

[3] Zajdel, A. N., N. I. Kalitejevskij, L. V. Lipis, M. P. Čajka und Ju. I. Beljaev, Ž. anal. Chim. **11**, 21 (1956); vgl. diese Z. **156**, 30 (1957).

Cu-Elektrode überdestillierten Beimengungen werden im kondensierten Funken analysiert, wobei die Spektrogramme mit 2—3 Spektrographen aufgenommen werden. Die Beimengungen Li, Be, B, Na, K, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu und Zn werden mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ % nachgewiesen (die analytischen Linien sind angegeben). Die Bestimmung erfolgt wie früher[1] nach dem Verfahren der 3 Standards. Nur zur Bestimmung von Bor wird Au ($AuCl_3$) als innerer Standard verwendet (der wahrscheinliche Fehler beträgt 11,5% B — der gleiche Fehler wird für die übrigen Beimengungen angenommen). — Zur Herstellung der Eichproben wird ThO_2 vorerst spektralrein geglüht, dann mit titrierten Nitratlösungen der Beimengungen benetzt und bei 700° C verglüht, die Menge der Beimengungen soll den in der Analysenprobe vorhandenen Mengen angeglichen werden. — Bei den Versuchen mit *BeO* wird besonderes Gewicht auf die Bestimmung des Bors gelegt: 30 mg BeO werden im Graphittiegel bei 1750—1800° C verglüht, wobei das B in 90 sec völlig verdampft. Die Bestimmung erfolgt im kondensierten Funken unter Zusatz von $AuCl_3$ als innerem Standard zu den Eichgemischen. Auch hier empfiehlt sich die Verwendung von Spektrographen mit großer Dispersion („KS-55"), obwohl das Be-Spektrum sehr linienarm ist. Als analytische Linie wird die Bordublette 2496,78 Å verwendet, da die intensivere Borlinie 2497,73 Å mit einer starken Fe-Linie zusammenfällt. Die Borbestimmung ist bis zu einer Konz. von $3 \cdot 10^{-5}$ % mit einem wahrscheinlichen Fehler von 15% einer Einzelbestimmung durchführbar. Das Verfahren kann wohl auch auf andere Elemente der gleichen Flüchtigkeit (Li, Na, Cd, Mn u. a.) angewandt werden. — Im allgemeinen kann gefolgert werden, daß das Verfahren der Verdampfung im Vakuum auch zur Bestimmung von Beimengungen in Elementen mit linienarmen Spektren angewandt werden kann und besonders geeignet ist zur Bestimmung einer großen Zahl von Verunreinigungen in schwerschmelzbaren und schwerflüchtigen Verbindungen, wie z. B. ZrO_2 und einigen Oxyden der Seltenen Erden. Diese Eigenschaft verleiht dem Verfahren eine gewisse Universalität der Anwendung, besonders beim Nachweis von Spurenbeimengungen in Mustern hoher Reinheit, während die Anwesenheit größerer Mengen von Beimengungen ($\sim 1\%$) eine Verminderung der Empfindlichkeit des Nachweises der übrigen Beimengungen nach sich zieht und daher die praktische Durchführung behindert.

Ju. I. Beljaev und A. N. Zajdel[2] haben in Zusammenhang mit den vorstehenden Arbeiten Versuche zur *Bestimmung des Kondensationsgrades* kleiner Mengen von Cd, Zn, Tl, Sb, Bi, Ni, Ba, Na, K durch Verdampfen von den schwerflüchtigen Oxyden von Beryllium, Zirkonium, Lanthan, Thorium, Uran und Plutonium durchgeführt. Die Beimengungen, die die radioaktiven Isotopen ^{24}Na, ^{42}K, ^{201}Tl, ^{65}Ni, ^{131}Ba, ^{65}Zn, ^{115}Cd, ^{122}Sb und ^{210}Bi enthielten, wurden auf dreierlei Weise zugemischt: I. durch „Fällung": Gemeinsames Verdampfen und Verglühen von Lösungen der Grundnitrate mit den Nitraten oder Carbonaten der Beimengungen. II. Benetzen der Grundoxyde mit Carbonat- oder Nitratlösungen der Beimengungen, Verglühen und Zerreiben. III. Vermischen der Oxydpulver beider Elementereihen. Dann wurden die Proben bei 800—2000° C verglüht und der Kondensationsgrad (KG) wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Einwaage, Glühdauer, Konzentration, Beisein von Fremdelementen oder Trägern, Entfernung der Kondenskapsel vom Glühbecher bestimmt, wobei sowohl bei Atmosphärendruck als auch im Vakuum (10^{-2} mm Hg) verglüht wurde. Der relative Bestimmungsfehler betrug $\pm$ 6%. — Es zeigte sich, daß bei hohen Glühtemperaturen (1600—2000° C) der KG von der Basis (dem Grundelement) unabhängig ist; bei Be beginnt diese Unabhängigkeit bereits ab 800° C, wäh-

[1] Siehe Fußnote[3] S. 199.

[2] Ž. anal. Chim. **12**, 30—40 (1957) [Russisch] (mit engl. Zus.fass.). Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau.

rend für die übrigen radioaktiven Beimengungen im niedrigeren Temperaturbereich (800—1600° C) diese Unabhängigkeit nur bei Zumischung der Beimengungen nach den Verfahren II und III sich kundtut. Für eine Anzahl von Elementen (Zn, Sb, Cd, Tl, Na) hängt der KG wesentlich von der Basis im Temperaturbereich 800 bis 1600° C ab, wenn diese Beimengungen bei ihrer Zumischung nach dem I. Verfahren in das Gitter des Grundelementes eintreten, aus welchem sie erst bei 0,60 der absoluten Schmelztemperatur der Basis befreit werden; diese Temperatur (0,60 der Schmelztemperatur des Basis-Elemente) liegt für PuO_2, ThO_2, U_3O_8, La_2O_3 und ZrO_2 in der Nähe der Temperatur der thermischen Auflockerung der Gitter der Grundelemente. — Der gleiche KG für alle 9 Elemente bei 1600—2000° C ist analytisch wesentlich (bei Bereitung von Standards mit einem bestimmten Grundelement). Verdampfen im Vakuum verändert den Temperaturpunkt (0,60 der Schmelztemperatur) nicht wesentlich. Zerreiben der Probe nach Glühen unterhalb der Auflockerungstemperatur steigert KG nicht. Bei Verwendung von Einwaagen über 100 mg fällt KG mit steigender Einwaage; man steigert daher lieber die Anzahl der Kondenskapseln an Stelle der Einwaage, um die Empfindlichkeit (an einem Spektrogramm) zu steigern, wenn die Menge der Beimengung nur gering ist. Praktisch genügen 50 mg Einwaage sowie ein Glühen von 2—$2^1/_2$ min zur Erzielung des höchsten KG. Die Originalarbeit bietet weitere Einzelheiten, die für den Analytiker von Bedeutung sein können. A. v. WILPERT

Flammenphotometrie. S. FUKUSHIMA, M. SHIGEMOTO, I. KATO und K. OTOZAI[1] unterscheiden zwischen *additiven und multiplikativen Störungen bei flammenphotometrischen Bestimmungen durch fremde anwesende Kationen und Anionen.* Additive Störungen liegen vor, wenn bei der Wellenlänge der Nachweislinie Strahlung auftritt, die nicht vom nachzuweisenden Element stammt und nicht von seiner Konzentration abhängt. Dieser Einfluß kann wie bei einer Untergrundkorrektur durch Subtraktion beseitigt werden. Eingehender befassen sich die Verff. mit den multiplikativen Störungen, die z. B. bei einer Beeinflussung der Emission durch dritte Partner verursacht werden können. Sie untersuchen in einem umfangreichen Programm die *Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Calcium und Barium* in Konzentrationsbereichen, die je nach Element in der Gegend von 10^{-1}—10^2 m Äq/l liegen, und geben Eichkurven an sowohl für die reinen Chloride als auch für Systeme, bei denen andere Salze, Säuren oder auch organische Lösungsmittel enthalten sind. Empirisch stellen sie dabei fest, daß in sehr vielen Fällen die Abweichungen der „Systemeichkurven" von den „reinen Eichkurven" durch Multiplikation der Intensitäts- und Konzentrationswerte mit je einem Faktor aufgehoben werden können. Bei doppeltlogarithmischer Auftragung der Eichkurven bedeutet das, daß in solchen Fällen die Eichkurvenscharen der Systeme durch Parallelverschiebungen längs der Konzentrations- und Intensitätsachse ineinander übergeführt werden können. Sie nennen diese Erscheinung die „log-log-Transformations-Regel" und geben in diesen Fällen für jedes System zwei Zahlwerte m und n an. Die Logarithmen dieser Werte sind die Beträge, um die die Eichkurven längs der Achsen verschoben sind. Bei den untersuchten Systemen hat die Regel für alle Natrium-, Lithium-, Kalium- und Rubidiumbestimmungen Gültigkeit, während sie für Caesium, Calcium und Barium mehrmals durchbrochen wird. Die Verff. glauben, daß in manchen Fällen, wo die Regel nicht gilt, die Eichkurven gekrümmt sind und die Verschiebung auf der Konzentrationsachse zu stark ist, so daß in Wirklichkeit zwei Konzentrationsbereiche zur Deckung gebracht werden sollen, die einander nicht mehr genug überlappen. Die Versuche wurden durchgeführt mit einem Beckman-DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatz Typ 9200 und Acetylen-Sauer-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 35—70. Univ. Osaka (Japan).

stoffbrennern. Die Gasdrucke waren für die verschiedenen Brenner unterschiedlich. Sie wurden so eingestellt, daß für die Na-Linie 589 mμ die höchste Reproduzierbarkeit vorlag. Gemessen wurden die folgenden Linien bei den angegebenen Spaltbreiten: Li: 670,7 mμ, 0,03 mm; Na: 589 mμ, 0,04 mm; K: 768 mμ 0,02 mm; Rb: 780 mμ, 0,06 mm; Cs: 852 mμ, 0,15 mm; Ca: 554 mμ, 0,15 mm und 422,7 mμ, 0,10 mm sowie Ba: 873 mμ, 0,20 mm.

S. Fukushima, K. Takahashi, S. Terasaka und K. Otozai[1], zeigen in einer neuen Mitteilung, daß in solchen Fällen der „multiplikativen Störung", in denen einer der beiden Parameter gleich eins ist, Restgehaltsbestimmungen nach der Zugabemethode durchgeführt werden können, ohne daß die analytische Funktion der gestörten Eichkurve bekannt ist. Zur Restgehaltsbestimmung benötigt man in diesen Fällen nur die ungestörte Eichkurve, das heißt die Eichkurve, die mit reinen wäßrigen Lösungen des zu analysierenden Elements aufgestellt worden ist. Einzelheiten sind den beiden Originalarbeiten zu entnehmen. F. Rosendahl

Bei quantitativen IR-spektrometrischen Bestimmungen von Festkörpern in Kaliumbromid-Preßlingen kann man nach S. E. Wiberley, J. W. Sprague und J. E. Campbell[2] auf genaue Schichtdickenmessungen verzichten, wenn man den Preßlingen einen inneren Standard zumischt. Als innerer Standard sind vornehmlich solche Substanzen geeignet, die ein einfaches Spektrum mit wenigen, scharfen Banden haben, gegen Wärme und Feuchtigkeit beständig sind, sich leicht zu genügend kleinen Korngrößen vermahlen lassen und leicht mit hohem, reproduzierbarem Reinheitsgrad verfügbar sind. Überdies sollen sie möglichst klar durchsichtige Preßlinge ergeben und nicht giftig sein. Diesen Anforderungen genügt das *Kaliumthiocyanat*, welches von den Verff. als innerer Standard bei der IR-spektrometrischen Analyse von *Polyvinylchlorid-Polyvinylacetatmischpolymerisaten* benutzt wird. Das Intensitätsverhältnis der 5,75 μ-Bande von Polyvinylacetat und der 4,8 μ-Bande von Kaliumthiocyanat ist bei genügend inniger Vermahlung der beiden Komponenten mit Kaliumbromid für gegebene Konzentrationen konstant und gut reproduzierbar. Die Eichkurve verläuft mindestens bis zu Gehalten von ungefähr 0,3% Polyvinylacetat linear. Entsprechendes gilt für die *Bestimmung freier Fettsäuren in Aluminiumseifen*. Auch in diesem Falle dient die 5,8 μ-Carbonylbande als Analysenbande, die 4,8 μ-Bande des Kaliumthiocyanates als innerer Standard. — Auf eine sorgfältige Vermischung des inneren Standards mit dem Kaliumbromid ist besonderer Wert zu legen. Zweckmäßig stellt man sich einen Vorrat einer KBr-KSCN-Mischung her und bewahrt ihn im Exsiccator über Phosphorpentoxyd auf. — Kaliumhexacyanoferrat(III), Bleithiocyanat und Natrium- bzw. Kaliumcyanid sind als innerer Standard ungeeignet, ersteres wegen der starken Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Mahldauer, letztere wegen ihrer hohen Toxicität, ihrer Zersetzlichkeit [Bildung von PbS aus $Pb(SCN)_2$] bzw. wegen ihrer wechselnden hohen Gehalte an Verunreinigungen (Carbonate in NaCN und KCN).
H. Specker

Gaschromatographie. P. Chovin[3] gibt eine *ausführliche Bibliographie* (abgeschlossen am 30. 11. 1956) über die Gaschromatographie, die folgende Kapitel enthält: Definition der einzelnen in der Gaschromatographie verwendeten Größen; Hauptanwendungsgebiete, Vergleich mit anderen Methoden; kurzer Abriß der

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 183—195.

[2] Analyt. Chemistry **29**, 210—213 (1957). Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y. und Behr-Manning Corp., Troy, N. Y. (USA).

[3] Bull. Soc. chim. France **1957**, 83—101. Lab. Municipal, Paris.

Theorie von A. J. P. Martin und A. T. James, der üblichen Apparaturen mit Form, Größe und Füllung der Säulen; Arbeitstemperatur; Probenaufgabe; Beschreibung der verschiedenen Empfängertypen, wie Azometer, automatischer Bürette und Spektrographen, Gasdichtenwaage und Wärmeleitfähigkeitszelle; Fraktionssammler. Dem Einfluß auf das Auflösungsvermögen in einer gegebenen Apparatur durch verschiedene Faktoren ist ein breiter Raum gewidmet. So ist im einzelnen referiert über die Art des Trägergases, die Säulentemperatur, die Art der Probenaufgabe und der stationären Phase, die Wechselwirkung zwischen Lösung und stationärer Phase. An Hand von Anwendungsbeispielen werden verschiedene Darstellungsverfahren der Meßergebnisse diskutiert, die u. a. Aufschlüsse über die Wechselwirkungskräfte in zwei verschiedenen stationären Phasen geben. (62 Literaturzitate).

D. Jentzsch

Anläßlich eines Symposiums über Gaschromatographie ist in England ein Komitee gebildet worden, das sich die *Standardisierung der Nomenklatur und Methoden in der Gaschromatographie* zur Aufgabe stellt. Nach einer Zusammenfassung von D. H. Desty[1] über die bisherigen Empfehlungen soll danach die Bezeichnung „Gaschromatographie" den Methoden vorbehalten sein, bei denen die mobile Phase ein Gas ist, die Bezeichnung „Dampfphase" soll vermieden werden; ferner soll die stationäre Phase mit angegeben werden (gas-flüssig, gas-fest). Die Zusammenfassung enthält darüber hinaus die Empfehlungen zur Verwendung nur solcher Retentionsvolumina, die auf einen inneren Standard bezogen sind, ferner welche Korrekturen angebracht sind und wie sie möglichst einheitlich auch vorgenommen werden sollen. Als geeignete *Standardsubstanzen* werden *n-Butan, i-Octan, Benzol, p-Xylol, Naphthalin, Methyläthylketon, Cyclohexan* und *Cyclohexanol* angeführt, als *flüssige Phase n-Hexadecan, Squalan, Benzyldiphenyl, Dinonylphthalat, Dimethylformamid* und *Diglycerin* in Standardqualität, die zu 20% aufgebracht werden sollen. Die *Leistungsfähigkeit der Säulen* soll durch die theoretische Bodenzahl angegeben sein (für eine Standardsubstanz), die einfach aus dem Abstand x der Elutionsspitze vom Startpunkt und aus der Breite y der Spitze am Fußpunkt (geradlinig extrapoliert) zu $16(x/y)^2$ ermittelt werden kann. Es werden auch bestimmte Forderungen aufgeführt, die an die Detektoren gestellt werden müssen.

K. Cruse

H. M. Tenney und R. J. Harris[2] beschreiben ein *Probeneinlaßsystem zur Anwendung in der Gaschromatographie*, das sich für Flüssigkeiten und Gase gleichermaßen gut eignet. Der fest mit dem Apparat verbundene Teil des Systems kann durch einen Hahn ohne Störung der Trägergasströmung nach außen abgesperrt werden. Die Dosierung der Proben (bei Flüssigkeiten von 1—50 μl, bei Gasen bis zu 25 ml) erfolgt mit Glas- bzw. Metallpipetten entsprechender Größe, die durch Abwägen eingefüllter Quecksilbermengen vor der Verwendung geeicht wurden. Nach dem Füllen der Pipetten werden diese gegen einen Neoprenring gedrückt und der Absperrhahn geöffnet, so daß das Trägergas die Probe auf die Säule spült. — *Genauigkeitsprüfung.* 20malige Aufgabe von n-Hexan aus einer 0,00159 ml-Pipette ergab bei 95% Sicherheit Schwankungen in der Spitzenhöhe von $\pm$ 0,89% (Perkin-Elmer-Fraktometer, 1,7 Atm., Heliumströmungsgeschwindigkeit von 120 ml/min). Ergebnisse gleicher Qualität wurden mit 2-Methylbutan erhalten. Eine 27malige Aufgabe von Propan aus einer 0,4 ml-Pipette brachte bei gleichen apparativen Bedingungen Schwankungen der Bandenhöhe von $\pm$ 0,78%. Meßergebnisse an n-Hexan und Cyclohexan lassen die lineare Funktion zwischen Spitzenhöhe und Vol.-% erkennen. Andererseits ändert sich diese Funktion in eine nichtlineare Beziehung, wenn die Probengröße zu stark anwächst. Werden für quantitative Ana

[1] Nature (London) **179**, 241—242 (1957).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 317—318 (1957). Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La.

lysen die Bandenflächen herangezogen, spielt die Größe des Probenvolumens keine Rolle. — Versuchsbedingungen: Etwa 300 cm lange Säule aus mit 1-Octadecen getränktem Celite 545, Arbeitstemperatur 50° C.

Strahlungsempfänger für die Gaschromatographie. C. H. Deal, J. W. Otvos, V. N. Smith und P. S. Zucco[1] beschreiben einen Empfänger, der nach β-Ionisation Unterschiede in der Zusammensetzung eines Gasstroms empfindlich zu messen gestattet und sich wegen seiner geringen Zeitkonstanten, hohen Stabilität und Empfindlichkeit sehr gut als Empfänger in der Gaschromatographie eignet. Das Gerät besteht aus der Ionisationskammer mit Gasein- und Gasaustrittsöffnung, einem Potentiometerschreiber (im allgemeinen 10 mV-Schreiber) und dem Verstärker. Der Aufbau der Ionisationskammer ist ausführlich an Hand von 2 Abbildungen beschrieben. Die Temperatur wird auf $\pm$ 0,1° C konstant gehalten. Als radioaktive Strahlungsquelle werden Strontium-90/Yttrium-90 verwendet, die reine β-Strahler mit einer Halbwertszeit von etwa 19 Jahren sind und im Gleichgewicht mit einander β-Teilchen mit Energien bis zu etwa 2,2 Mill. eV liefern. Der in Stickstoff durch die Einwirkung der β-Strahlen erzeugte Ionenstrom liegt in der Größenordnung $5 \cdot 10^{-10}$ A. Die geringsten, noch bestimmbaren Änderungen betragen etwa $0{,}25 \cdot 10^{-12}$ A ($\pm$ 0,05% des Gesamtstromes). Die statistischen Schwankungen der Ionenquelle erzeugen ein Rauschen (abhängig von der Intensität der Strahlungsquelle und der Zeitkonstanten des Schreibers), das die Nachweisgrenze beschneidet. Das beschriebene Gerät liefert ein Verhältnis des Rauschens zum Signal von $33 \cdot 10^{-5}$ (berechnet $7 \cdot 10^{-5}$). Ergebnisse mit 0,01 Mol% Heptan in Stickstoff ergaben ein Verhältnis Signal zu Rauschen von 2 zu 1, so daß ein solcher Gehalt noch bestimmbar ist. Für einen reinen Stickstoffstrom ist der Ionenstrom linear proportional dem Gesamtdruck und umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Bei zusätzlichem Einführen von Heptan in den Gasstrom sollte auf Grund der Wirkungsquerschnitte für die beiden Gase der Ionenstrom um 4,6% seines Wertes zwischen reinem Stickstoff und 1 Mol-% Heptan in Stickstoff ansteigen und linear mit der Molfraktion laufen. Tatsächlich wird ein Anstieg um 7% je Mol-%-Heptan gefunden, wobei die Änderungen für höhere Molfraktionen nicht ganz linear sind. — Das Signal des Empfängers ist abhängig von der Gaszusammensetzung in der Ionisationskammer, der Temperatur und dem Druck in der Kammer, ist aber nahezu unempfindlich gegen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit, was für die Gaschromatographie einen besonderen Vorteil bedeutet. Als Anwendungsbeispiel werden 2 Chromatogramme der *Bestimmung von 1% n-Hexan in n-Octan* gezeigt, die in Verbindung mit einer 2 m-Säule (8 mm Durchmesser, Füllmaterial SF-96 Silicon der General Electric Co) gewonnen werden. — Bei quantitativen Analysen bezieht man sich wie üblich auf eine Standardsubstanz und kann dann nach der Gleichung

$$k_{1,2} = \frac{A_1}{X_1} \Big/ \frac{A_2}{X_2} = \frac{M_2 \Delta Q_1}{M_1 \Delta Q_2} \text{ auswerten.}$$

A sind die Flächen der chromatographischen Banden, X die Gewichtsanteile der Substanzen 1 und 2 in der Probe, M die entsprechenden Molekulargewichte und ΔQ die Differenzen in den Ionisationsquerschnitten. Der Parameter $k_{1,2}$ ist unabhängig von Probengröße, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Druck. Für die Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung ergibt sich bei binären Mischungen eine lineare Beziehung, wobei der experimentelle Faktor zwischen 1 und 2% liegt. In einer Tabelle sind berechnete und experimentell gefundene k-Werte in guter Übereinstimmung für folgende binäre Mischungen zusammengestellt: *2-Propanol-*

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1958—1964 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

2-Butanol, 2-Propanol-Aceton, 2-Propanol-Methyläthylketon, 2-Propanol-Diisopropyläther, Aceton-2-Butanol, Aceton-Methyläthylketon. D. Jentzsch

Papierchromatographie. H.-J. Mierau[1] beschreibt eine Anordnung und Arbeitsweise zur Gewinnung eines *möglichst kleinen Startfleckens* beim Auftragen von Lösungen auf Papierchromatogramme. In ein auf einem Gummiring ruhendes Uhrglas wird die aufzutragende Lösung eingefüllt und umgekehrt darauf ein zentrisch durchbohrtes Uhrglas aufgesetzt. Darauf wird das Chromatographiepapier als Streifen oder Rundfilter aufgelegt und von einem Bleiring gehalten, der zentrisch zur Uhrglasbohrung aufgesetzt wird. Aus der gleichen Papiersorte wird ein Dreieck geschnitten (Basislänge etwa 2—6 mm) und mit einer Nadel von unten durch das Uhrglasloch in das Papier eingezogen, so daß das untere Ende in die Lösung eintaucht und durch die Dochtwirkung die Flüssigkeit in das Papier gesaugt wird. Ein Warmluftstrom, der von oben durch den Bleiring auf das Papier trifft, sorgt für das schnelle Verdampfen des Lösungsmittels. Auf diese Weise konnten 0,5 ml Lösung innerhalb von 15 min in Form eines Fleckens von 0,6 cm ⌀ aufgetragen werden.
D. Jentzsch

J. Bouzková, M. Hejtmánek und I. Vavruch[2] entwickeln eine *Methode zur Berechnung der Lage und der Ausdehnung* des Stoffes bei seiner quantitativen Chromatographie auf Papierstreifen. Die berechneten Werte werden durch Versuchsdaten bestätigt, die für zwei Alkalichloride gewonnen wurden.
A. Kurtenacker

P. Neuenschwander und R. J. Peltonen[3] beschreiben den *Aufbau und die Wirkungsweise eines Spezialtrockenschrankes zum Trocknen und Entwickeln von Papierchromatogrammen.* Die Abmessungen des Trockenraumes (1050 × 500 × 950 mm Höhe × Breite × Länge) erlauben das gleichzeitige Einhängen von 6 Chromatogrammen der Größe 62 × 62 cm. Die Heizung ist in eine dreigruppige Schrankheizung (je 370 W) und in einen Lufterhitzer (3 × 530 W) aufgespalten. Die dadurch erreichbare Maximaltemperatur liegt über 200° C, während im Bereich von 30—150° C eine thermostatische Regelung auf ± 1—2° C erfolgt. Der Schrank kann an einen Abzug angeschlossen werden. Dies ermöglicht, mit dem eingeschalteten Lufterhitzer ständig Frischluft anzusaugen und angewärmt (dabei erreichbare Maximaltemperatur 70° C) durch den Schrank zu blasen. Da so die Lösungsmitteldämpfe (Schrankheizung abgeschaltet) nicht mit heißen Teilen in Berührung kommen können, ist jeder Explosion vorgebeugt. Die beste Temperaturkonstanz wird erreicht, wenn die Schrankheizung als „Grundheizung" benutzt wird und nur die Heizung des Lufterhitzers über den Thermostaten geschaltet wird. 9 Abb. geben Einzelheiten des Aufbaus wieder.
D. Jentzsch

Elektrochromatographische Trennung anorganischer Ionen. A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty[4] berichten in Fortführung früherer Untersuchungen[5] über die elektrochromatographische *Trennung der Edelmetalle* Pt^{IV}, Pd^{II}, Os^{IV}, Ru^{III}, Rh^{III}, Ir^{IV} *und* Au^{III}. Mit 0,1 n Elektrolytlösungen werden auf Papierstreifen von 1 cm Breite Trennungen von wenigstens 4 Ionen erzielt, wenn mit 150 Volt

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1957**, 185. Hygien. Inst. d. Hansestadt Hamburg.

[2] Chem. Listy **51**, 36—46 (1957) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch. Prag.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 71—79. Staatl. Alkoholmonopol, Helsinki (Finnland).

[4] Naturwissenschaften **44**, 9 (1957). Jadavpur Univ., Calcutta-32 (Indien).

[5] Majumdar, A. K., und H. G. Mukherjee, Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 547 (1956); vgl. diese Z. **157**, 441 (1957).

5 Std elektrolysiert wird. 1 Tr. (0,01 ml) einer quaternären Mischung der Edelmetallösungen, der nur μg-Mengen jedes Ions enthält, ist für folgende Trennungen ausreichend.

Probegemisch Wanderung kathodisch ←	Probegemisch Wanderung anodisch →	0,1 n Elektrolytlösung	Probegemisch Wanderung kathodisch ←	Probegemisch Wanderung anodisch →	0,1 n Elektrolytlösung
Os, Au	Ru, Ir	H_2SO_4	Pt, Pd, Rh, Au		Na-Citrat (neutral)
Os, Au	(Rh), Ir	H_2SO_4	Pt, Pd	Rh, Ir	$Na_2S_2O_3$
Pt, Rh	Pd, Ir	NH_4Cl	Pt, Os	Rh, Ir	$Na_2S_2O_3$
Pt, Rh, Au	Ir	NH_4Cl	Os, (Au)	Ru, Ir	$CS(NH_2)_2$ (p_H etwa 5)
Os, Rh	Pd, Ir	NH_4Cl			
Os, Rh, Au	Ir	NH_4Cl			
Pt, Rh, Au	Rh, Ir	NaCl	Os, (Rh)	Ru, Ir	„ „
Os, Rh, Au	Rh, Ir	NaCl	Os, (Au)	Ru, Pt	„ „
Pd, Au	Rh, Ir	KCl	Os, (Rh)	Ru, Pt	„ „
Os, Au	Rh, Ir	KCl	Pt, Au	Rh, Ir	KBr oder NaBr
Pt, Au	Rh, Ir	KCl	Os, Au	Rh, Ir	KBr oder NaBr
Pt, Pd	Rh, Ir	KJ	Pd, Au	Rh, Ir	KBr oder NaBr
Pt, Os, Pd, Au		Na-K-Tartrat	Os, (Au)	Ir, Pd	$NH_4C_2H_3O_2$
Pt, Os, Pd	Ir	Na-K-Tartrat	Pt, (Au)	Ir, Pd	$NH_4C_2H_3O_2$

A. Kurtenacker

Ein Meßgefäß für p_H-Messungen aus Plexiglas für Proben von 0,25 bis 1 ml Lösung, das sich zur Messung mit den Elektroden des Beckman-p_H-Meters eignet, beschreibt K. M. Richter[1]. Ein Block aus Plexiglas enthält zwei unten spitz zulaufende Bohrungen, die oben einen Durchmesser von etwa 1,2 cm haben. Die unteren spitzen Enden der Bohrungen sind durch einen feinen Kanal verbunden, der sich durch eine verschließbare, feine Bohrung leicht reinigen läßt.

K. Brodersen

Über die Verwendung und den Mißbrauch von p_H-Messungen gibt I. Feldman[2] eine Übersicht mit 36 Literaturzitaten. Der Verf. geht genauer auf den Mechanismus der Einstellung des Elektrodenpotentials ein, der hauptsächlich von der Beweglichkeit der Ionen abhängt. Er weist darauf hin, daß ein am Meßgerät abgelesener „p_H-Wert" nicht immer der Wasserstoffionenkonzentration in der Untersuchungslösung entspricht.

K. Brodersen

Für die Coulometrie bei konstanter Spannung hat G. L. Booman[3] einen Potentiostaten und ein elektronisches Präzisions-Coulometer entwickelt und genau beschrieben. Die Apparatur ist insbesondere durch ihre hohe Ansprechgeschwindigkeit (10 μsec) ausgezeichnet und dadurch, daß die Strommenge automatisch zwischen 10 μA und 100 mA auf 0,05% genau integriert wird (RC-Integrator). Das angelegte Elektrodenpotential wird auf 3 mV genau eingehalten. Zur Ausführung von Analysen wird auch eine neue Elektrolysierzelle empfohlen für Proben von 5 ml-Kathode ist Quecksilber, das gerührt wird (1800 U/min), als Anode dient Platin-

[1] Analyt. Chemistry 28, 2036 (1956). Univ. Oklahoma City, Okl. (USA).

[2] Analyt. Chemistry 28, 1859—1866 (1956). Univ. Rochester, N. Y. (USA).

[3] Analyt. Chemistry 29, 213—218 (1957). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho (USA).

draht in 1 m Schwefelsäure, Bezugselektrode ist eine Ag/AgCl-Elektrode. Anolyt und Bezugselektrodenraum sind durch Glasfritten getrennt. Bei 50 mA übersteigenden Stromstärken hat sich der Ersatz der Glasfritte durch eine Austauschermembran (Amberplex C-1) sehr bewährt, die mit Duco-Zement in ein 8 mm-Rohr eingekittet ist.

Mit dieser Apparatur haben G. L. Booman, W. B. Holbrook und J. E. Rein[1] *coulometrische Bestimmungen von Uran(VI)* ausgeführt und auf die erreichbare Genauigkeit geprüft. Uran(VI) wird in Citratlösung (1 Mol Citronensäure und 0,1 Mol Aluminiumsulfat im Liter und vor dem Auffüllen mit Kalilauge auf p_H 4,5 eingestellt) oder in 1 m Schwefelsäure bei konstantem Quecksilberkathodenpotential von —0,6 bzw. —0,25 V (gegen die Ag/AgCl-Elektrode in gesättigter Kaliumchloridlösung) direkt zu Uran(IV) reduziert. Wird in Citratlösung gearbeitet, dann muß nach Entfernen des Sauerstoffs mit Stickstoff (15 min) bei —0,2 V 20 min vorpolarisiert werden, bevor die Uran(VI)-Reduktion bei —0,6 V bis zum Abfall der Stromstärke auf den Grundstrom vorgenommen wird. Für Proben von 7,5—75 mg in 0,5 ml (Uranylnitratlösung) wird stets 30—40 min lang reduziert und die integrierte Strommenge am Brown-Recorder abgelesen. In Schwefelsäure ist die Reduktion bereits nach 8—10 min beendet. Der Fehler liegt bei 0,01 bis 0,03%. Werden geringere Mengen bis hinab zu 0,0075 mg in Citratlösung 15 min lang coulometriert, dann steigt der mittlere Fehler auf 2,2%. Hg^{II}, Cu^{II}, Fe^{III}, Ce^{IV}, Al^{III}, HCl und HNO_3 können in 6,0, 0,8, 0,5, 0,1, 175, 170 bzw. 700facher Menge anwesend sein, wenn ein Fehler von 5% toleriert wird. Ausreichend niedrige Grundströme von 5 μA werden nur mit oxydfreiem Quecksilber erhalten, so daß eine Reinigung mit Salpetersäure empfohlen wird. Nur bei Titration reiner Uran(VI)-Lösungen ist die wiederholte Verwendung des Kathodenquecksilbers möglich. Weniger als 2 mg Uran(VI) werden am besten in Citratlösung coulometriert, in der die Reduktionspotentiale für Cu^{II} und Hg^{II} günstiger liegen als in 1 m Schwefelsäure.

K. Cruse

Die Reproduzierbarkeit der verschiedenen Methoden zur Herstellung radioaktiver Präparate wurde von G. K. Schweitzer und J. S. Eldridge[2] untersucht. Sie benutzten dazu als weichen β-Strahler ^{35}S, als harten β-Strahler ^{32}P und als γ-Strahler ^{137}Cs. Die Präparate wurden durch Auftropfen einer Lösung auf das Zentrum einer Platte aus verschiedenem Material (Cu, Al, Glas und Stahl, mit oder ohne aufgelegtem porösem Material, z. B. Filterpapier) und anschließendes Eindampfen unter einer Infrarot-Lampe hergestellt. Teilweise wurde den Lösungen NaCl zugesetzt, um den Einfluß der Gesamtfeststoffmenge auf die Reproduzierbarkeit zu prüfen. Wie zu erwarten, stieg insbesondere bei dem ^{35}S mit steigendem NaCl-Zusatz der Fehler stark an. Der p_H-Wert der Lösung besaß nur wenig Einfluß. Weiterhin wurde der Einfluß von Netzmittel (Na-Laurylsulfat) untersucht, wobei jedoch keine wesentliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit erzielt werden konnte. Als Präparatunterlage eignet sich für die β-Strahlen insbesondere Cu und Al, während für γ-Strahlen Cu oder Stahlscheiben bevorzugt werden sollten.

H. Münzel

Über Extraktionsverfahren der radiometrischen Titration berichten I. M. Korenman, F. R. Šejanova, N. M. Mezina und M. I. Ostaševa[3] an den Beispielen der *Mikrobestimmung von Zink und Quecksilber mit Dithizonlösung*. Wenn man bei der

[1] Analyt. Chemistry **29**, 219—221 (1957).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 189—193 (1957). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn.

[3] Ž. anal. Chim. **12**, 48—54 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lobačevsky-Inst., Gorkij.

radiometrischen Titration an Stelle der Fällung die Extraktion des Titrationsproduktes verwendet und die Aktivität beider Schichten dauernd mißt, so können 3 Fälle eintreten: 1. Man markiert das zu bestimmende Ion mit einem radioaktiven Isotop desselben Ions unter Zusatz des Extraktionsmittels, wobei das Reaktionsprodukt vom organischen Zusatz gelöst wird. In diesem Falle fällt die Aktivität der wäßrigen Lösung im Äquivalenzpunkt auf Null, während die Aktivität der organischen Schicht bis zum selben Punkt ansteigt und dann konstant bleibt. Beispiel: Titration von Zn und Hg mit Oxin und Extraktion mit $CHCl_3$, CCl_4 u. a. 2. Man titriert das Ion mit einem Reagens, das radioaktiv markiert ist, das Produkt ist in der organischen Verbindung löslich, die Ausgangsstoffe sind unlöslich. Hier bleibt die wäßrige Lösung bis zum Äquivalenzpunkt inaktiv, die Radioaktivität steigt erst von da ab an, während die organische Lösung bis zum Äquivalenzpunkt eine ansteigende Aktivität aufweist, die dann konstant bleibt. Beispiel: KSCN wird mit $CoSO_4$, markiert mit ^{60}Co, titriert und mit Isoamylalkohol extrahiert. 3. Sowohl das zu bestimmende Ion als auch das Reagens werden radiomarkiert, das Reaktionsprodukt ist im organischen Lösungsmittel löslich, die Ausgangsstoffe sind es nicht. In diesem Falle fällt die Aktivität der wäßrigen Lösung im Äquivalenzpunkt auf Null, um sofort wieder anzusteigen, die Aktivität der organischen Schicht steigt sofort an und bleibt dann konstant. Die Anstiege verlaufen nicht parallel, die Aktivität der organischen Schicht ist größer als die anfängliche der wäßrigen Lösung. Das markierte Reagens darf sich nicht im organischen Lösungsmittel lösen, sonst ist die Titration nicht durchführbar (ein Beispiel für diesen 3. Fall ist nicht angegeben). — *Titration von Zink mit Dithizonlösung in Chloroform.* 1 ml Zn-Salzlösung (enthaltend ^{65}Zn) wird mit 1 ml Acetatpufferlösung (p_H 4,75; das Dithizonat ist bei p_H 3,5—5 stabil) sowie mit gemessenen Mengen Dithizonlösung in $CHCl_3$ und außerdem mit reinem $CHCl_3$ (Gesamtvolumen der Chloroformschicht 2 ml) 15 min geschüttelt und 1—2 min zwecks Schichttrennung zentrifugiert. Man bestimmt je 2—3 Titrationspunkte vor und nach Erreichen des Äquivalenzpunktes und zeichnet die Titrationskurven (Aktivität gegen ml Dithizonlösung). Der Verlauf der Kurven (Geraden) entspricht dem Fall 1. Die Summe der Aktivitäten beider Schichten ist konstant, vorausgesetzt, daß die radioaktive Strahlung genügend hart ist, also nicht durch Ionen der wäßrigen Lösung abgeschwächt wird, was aber die Lage des Äquivalenzpunktes auch nicht beeinflussen würde. Das Titrationsende kann aus den Aktivitätsmessungen auch rechnerisch ermittelt werden. Für die wäßrige Schicht gilt die Formel $V_x = V_1 \cdot A_o/(A_o - A_1)$, während für die organische Schicht die Formel $V_x = V_1 \cdot A_o/A_1$ anzuwenden ist. Es bedeuten: V_x ml Dithizonlösung bis zum Äquivalenzpunkt, V_1 zugesetztes Volum derselben Lösung in ml, A_o Aktivität einer bestimmten Menge (Volums) der wäßrigen Lösung vor Beginn der Titration (Impulse/min), A_1 Aktivität desselben Volums nach Zusatz von V_1 ml Dithizonlösung. Beleganalysen ergeben in der wäßrigen Schicht (17 Bestimmungen) Fehler von 1—14,6% in der $CHCl_3$-Schicht (15 Bestimmungen) Fehler von 0,8—10% Zn bei Anwendung von 0,02—0,3 mg Zn/ml. — *Bei der Bestimmung von Quecksilber* wird die Hg-Lösung mit ^{203}Hg markiert. Die Strahlung ist bedeutend schwächer, daher die Anfangsaktivität der Lösung ebenfalls bedeutend schwächer als die Endstrahlung der Chloroformschicht, wodurch die Lage des Äquivalenzpunktes unbeeinflußt bleibt. Man verfährt wie beim Zn, die Pufferlösung jedoch ist ein Puffer von p_H 0,65; das Gleichgewicht stellt sich bereits in 1—2 min ein. Ein 100facher Zn-Überschuß stört die Titration des Quecksilbers bei p_H 0,65 nicht. Man kann beide Elemente bei $p_H > 4$ titrieren, da zuerst das Hg titriert wird: Das Titrationsende wird durch den Beginn des Abfalls der Aktivität der wäßrigen Lösung und den Beginn des Aufstiegs der Aktivität der Chloroformlösung angezeigt. Das Ende der Zinktitration wird durch den Abfall der Aktivität der wäßrigen Schicht auf

Null und zugleich die maximale konstantbleibende Aktivität der Chloroformschicht angezeigt. Beleganalysen weisen die Möglichkeit dieser Art der Bestimmung nach; die Aktivität wurde in beiden Schichten bestimmt, der Äquivalenzpunkt aus beiden Formeln berechnet. Die Fehler beim Hg (29 Bestimmungen) betragen 0—25%. Damit ist nachgewiesen, daß man bei der Bestimmung von Hg einen nichtisotopen Indicator (^{65}Zn) verwenden kann — und wohl auch andere radioaktive Elemente (Co), deren Dithizonate höhere Instabilitätskonstanten als das Hg-Dithizonat besitzen. A. v. WILPERT

Metallfarbindicatoren. J. KÖRBL und R. PŘIBIL[1] stellen grundlegende Betrachtungen über Metallindicatoren an und entwickeln eine vorläufige Theorie dieser Stoffgruppe, die zunächst als Arbeitshypothese für das Aufsuchen und die Herstellung neuer Vertreter dieser Art von Verbindungen dienen soll. Nach der Auffassung der Verff. ist ein Metallindicator ein Farbstoff, der gleichzeitig auch ausgesprochene acidobasische Farbänderungen zeigt und in seinem Molekül eine chelatbildende Gruppe aufweist. Das Absorptionsmaximum des Chelats muß hinreichend weit entfernt sein vom Absorptionsmaximum des freien Indicators bei demselben p_H-Wert. Der Indicator und sein Chelat müssen genügend wasserlöslich sein. Die Reaktion mit dem Metallkation muß empfindlich sein und praktisch augenblicklich verlaufen. Die Komplexkonstante vom Chelat des Indicators muß beträchtlich niedriger sein als die Komplexitätskonstante vom Chelat des Titrationsreagenses bei dem verwendeten p_H-Wert.

J. KÖRBL, E. KRAUS, F. JANČIK und R. PŘIBIL[2] prüfen ihre Hypothese an den von ihnen hergestellten Verbindungen *Nitrobenzolazobrenzcatechin* (NAB) *(3,4-Dihydroxy-4'-nitroazobenzol)* und *Sulfobenzolazobrenzcatechin* (SAB) *(3,4-Dihydroxyazobenzol-4'-sulfonsäure)*. Die Verbindungen enthalten 2 OH-Gruppen in Orthostellung als chelatbildende Gruppen, die acidobasischen Farbänderungen werden durch die Einführung der Nitro- bzw. Sulfogruppe als elektronophile Endgruppen des Resonanzsystems vertieft. Der Vergleich der Eigenschaften der beiden Verbindungen mit denen von *Brenzcatechinviolett* (BV)[3] entspricht im allgemeinen den theoretischen Erwartungen. Bei der p_H-Änderung von 0 bis 13,0 zeigt BV Farbänderungen von Rot über Orange, Gelb, Rotorange, Rot, Violett nach Blau. Bei NAB ist die Farbenfolge Citronengelb, Gelb, Orange, Orangerot, Violett, Blau, bei SAB Citronengelb, Blaßgelb, stärker Gelb, Orangerot, Violettrot. Die Farbreaktionen mit Zr^{4+}, Bi^{3+}, Th^{4+} und Sc^{3+} treten bei allen 3 Farbstoffen bei praktisch den gleichen Grenzkonzentrationen an Salpetersäure ein. Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} und Mg^{2+} verursachen in ammoniakalischen gepufferten Lösungen Farbänderungen (bei BV von Violett nach Blaugrün, bei NAB von Orangerot nach Rotviolett, bei SAB von Gelb nach Orange). — *Praktische Anwendungen.* Zur *Wismutbestimmung* hat SAB gegenüber BV den Vorteil, daß man die Lösung weniger genau auf eine bestimmte Acidität einstellen muß. Man kann noch in 0,1 n Salpetersäure mit 0,05 m ÄDTA-Lösung titrieren und erhält einen scharfen Farbumschlag von Gelb nach Rot. Auch kleine Mengen Thorium können, allerdings weniger scharf, titriert werden. — Die *Kupferbestimmung* kann mit NAB in stark alkalischer Lösung ausgeführt werden. Man versetzt die Cu-Lösung mit 4 ml konz. NH_3-Lösung, 4 ml 0,5 n NaOH-Lösung, verdünnt auf 100 ml, gibt einige Tr. Indicatorlösung zu und titriert mit 0,05 n ÄDTA-Lösung von der roten

[1] Chem. Listy **51**, 302—310 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. u. Akad. Wiss. Prag (ČSR).

[2] Chem. Listy **51**, 311—314 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. u. Akad. Wiss. Prag (ČSR).

[3] Vgl. diese Z. **154**, 137 (1957).

zur rein blauen Farbe. — Die austitrierte Kupferkomplexonatlösung kann zu indirekten Bestimmungen, z. B. zur Bestimmung *von Calcium*, dienen. Ca verdrängt eine äquivalente Menge Kupfer aus dem Komplex, das dann wie angegeben mit 0,05 n ÄDTA-Lösung titriert wird. A. KURTENACKER

J. KÖRBL und R. PŘIBIL[1] haben einige neue Metallindicatoren vom Komplexontyp durch Kondensation von 1 Mol Phthalein- oder Sulfophthaleinfarbstoffen mit 2 Mol Imidoessigsäure und 2 Mol Formaldehyd dargestellt, und zwar *Phenolphthaleinkomplexon* (aus Phenolphthalein), *o-Kresolphthaleinkomplexon* (aus o-Kresolphthalein), *Thymolphthaleinkomplexon* (aus Thymolphthalein), *α-Naphthylphthaleinkomplexon*, (aus α-Naphthylphthalein), *Fluoresceinkomplexon* (aus Fluorescein), *Kresolorange* (aus Phenolrot), *Xylenolorange* (aus Kresolrot), *Chlorkresolorange* (aus Chlorphenolrot), *Bromkresolorange* (aus Bromphenolrot), *m-Xylenolpupur* (aus m-Kresolpurpur), *Methylthymolblau* (aus Thymolblau) und *Methylxylenolblau* (aus Xylenolblau). Gegenüber den Ausgangsstoffen besitzen die Kondensationsprodukte noch einen zweiten Umschlagspunkt bei höheren p_H-Werten. Die Phthaleinderivate reagieren in alkalischer Lösung mit den *Erdalkalimetallen*, und Fluoresceinkomplexon zeigt in alkalischer Lösung Fluorescenz mit Ca^{2+}, Sr^{2+} *und* Ba^{2+}, die bei der Titration mit Komplexon am Äquivalenzpunkt verschwindet. Die Sulfophthaleinabkömmlinge reagieren in saurer Lösung mit Zr^{4+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}, Sc^{3+}, La^{3+}, Seltenen Erden, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} und Mn^{2+}. G. DENK

Von den obengenannten Indicatoren eignet sich *Xylenolorange* sehr gut für die komplexometrische Titration einer Reihe von Metallen, worüber J. KÖRBL, R. PŘIBIL und A. EMR[2] bereits ausführlich berichtet haben. Eine neue Veröffentlichung von J. KÖRBL und R. PŘIBIL[3] stimmt mit der früheren dem wesentlichen Inhalt nach überein. K. BRODERSEN

Über die Anwendung nephelometrischer Messungen zur Bestimmung der Zusammensetzung von Metallchelaten berichtet J. E. LAND[4] am Beispiel des schwer löslichen *Kupferchelates mit Kupferron*. Ausgangslösungen sind 0,001 molare Kupfer(II)-sulfat- und 0,001 m Kupferron-Lösungen. Als Stabilisator für den kolloiden Kupfer-Kupferronniederschlag werden 3 Tropfen einer 0,2% igen Stärkelösung hinzugegeben. Nach dem bekannten Verfahren der kontinuierlichen Variation wird in gleichen Volumina das Molverhältnis Kupfer : Kupferron von 18:2 über 16:4, 14:6 bis 1:19 variiert und die Trübung mit dem Fisher Nefluoro-Photometer gemessen. Die Eichung des Instrumentes geschieht mit destilliertem Wasser (Null-Stellung) oder mit einem Standard, der auf etwa 70—100% der Skala (Maximum der gestreuten Lichtintensität) eingestellt wird. Bei der Messung des Kupfer-Kupferronchelates wird das Maximum der Lichtstreuung bei einem Molverhältnis von Kupfer : Kupferron = 1:2 festgestellt. Dadurch ist die bereits bekannte Formel dieses Chelates auf nephelometrischem Wege bestätigt. Die Meßwerte sind sehr eindeutig. Die Messungen wurden bei 25° C durchgeführt. Bei tieferen Temperaturen sind größere Abweichungen nicht zu vermeiden. Die Arbeit enthält eine ins einzelne gehende Arbeitsvorschrift. H. SPECKER

Zur komplexometrischen Titration von zweiwertigen Metallen verwenden J. HASLAM, D. C. M. SQUIRRELL und M. HESKINS[5] eine Abänderung der bekannten

[1] Chem. and Ind. **1957**, 233—234. Akad. Wissensch. Prag (ČSR).

[2] Chem. Listy **50**, 1440 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957).

[3] Chemist-Analyst **45**, 102—103 (1956).

[4] J. chem. Educat. **34**, 38—39 (1957). Polytechn. Inst., Auburn, Alabama (USA).

[5] Analyst **82**, 117—120 (1957). Imp. Chem. Inds. Ltd., Plastics Division, Welwyn Garden City, Herts. (England).

Titrationsmethode von SCHWARZENBACH[1], bei welcher die auf Zusatz von Dinatriumäthylendiamintetraacetat-(ÄDTA)-Lösung zur Metallsalzlösung freiwerdende Säure mit 0,1 n Natronlauge unter Verwendung von Methylrot-Bromkresolindicator titriert wird. Dieses Verfahren ist auf ungefärbte Metalle beschränkt. Verff. ersetzen nun die visuelle Titration durch die potentiometrische Messung. Das Titrationsende ist erreicht, wenn ein neuer Zusatz an ÄDTA-Lösung keine p_H-Änderung mehr bewirkt. Die Titration erfordert verhältnismäßig lange Zeit und wird deshalb mit einem automatischen Titrimeter durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Die zu titrierende Metallsalzlösung, die 10 ml 1 m Ammoniumchloridlösung in einem Volumen von 110 ml enthält, wird unter Rühren mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 5,0 gebracht. Dann läßt man eine auf ungefähr p_H 5 eingestellte 0,1 m ÄDTA-Lösung zuerst in 5 ml-, hierauf in 1 ml-Anteilen und schließlich tropfenweise zufließen. Nach jedem Zusatz wird der p_H-Wert mit 0,1 n Natronlauge automatisch wieder auf 5,0 zurückgebracht. Wenn ein weiterer Tropfen ÄDTA-Lösung keine p_H-Änderung mehr hervorruft, schaltet das Titrimeter automatisch aus und das verbrauchte Volumen der ÄDTA-Lösung wird abgelesen. Steht genügend Probe zur Verfügung, so macht man zweckmäßig zuerst eine angenäherte Bestimmung durch Zugabe eines Überschusses an ÄDTA-Lösung und Rücktitration mit 0,1 n Alkalilauge auf p_H 5,0. Die genaue Bestimmung kann dann rascher durchgeführt werden. Der Wirkungswert der ÄDTA-Lösung wird gegen eine Standardlösung des zu bestimmenden Metalls unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift festgestellt. — Nach den mitgeteilten Ergebnissen von *Kupfer-* und *Zink*bestimmungen in reinen Lösungen von etwa 0,06 bis 0,12 g Metallgehalt betragen die Analysenfehler wenige Zehntel Prozente.

A. KURTENACKER

Polarographie. *In einer Studie über die Polarographie der löslichen Komplexe von Pontachromviolett SW mit Al, Fe^{II}, Co^{II}, Ni, Zn, Cd, Mn^{II} und Mg* haben J. A. DEAN und H. A. BRYAN[2] hervorgehoben, daß die Komplexstufe stets bei negativeren Potentialen liegt als die des reinen Farbstoffs. Das Halbstufenpotential des reinen Pontachromvioletts folgt im p_H-Bereich 8—12 der Beziehung $E_{1/2} = -0{,}035 - 0{,}060\ p_H$ (Ammoniak- bzw. Piperidin-Salzsäure-Pufferlösung), in saurer Lösung (p_H von 3 bis 5) der Gleichung $E_{1/2} = 0{,}100 - 0{,}089\ p_H$. Im p_H-Bereich 5,5—7,5 sind die Polarogramme nicht reproduzierbar. Das Halbstufenpotential des Aluminiumkomplexes zeigt demgegenüber in beiden p_H-Bereichen die fast gleiche Abhängigkeit: $E_{1/2} = -0{,}234 - 0{,}050\ p_H$ bzw. $= -0{,}258 - 0{,}058\ p_H$. Für den p_H-Bereich 8—12 werden außerdem beobachtet:

für den Zn-Komplex	$E_{1/2} = -0{,}356 - 0{,}046\ p_H$
für den Cd-Komplex	$E_{1/2} = -0{,}318 - 0{,}047\ p_H$
für den Fe^{II}-Komplex	$E_{1/2} = -0{,}128 - 0{,}073\ p_H$
für den Ni-Komplex	$E_{1/2} = -0{,}389 - 0{,}055\ p_H$
für den Co-Komplex	$E_{1/2} = -0{,}344 - 0{,}053\ p_H$
für den Mg-Komplex	$E_{1/2} = -0{,}122 - 0{,}077\ p_H$
für den Mn^{II}-Komplex	$E_{1/2} = -0{,}237 - 0{,}057\ p_H$.

Alle Komplexstufenhöhen sind der Konzentration des komplexbildenden Kations proportional. Gearbeitet wird entweder in 0,4 m Ammoniumchloridlösung, deren p_H-Wert mit 6 m Natronlauge auf 8—9,8 eingestellt wird oder mit Zusatz von 1,5 ml Piperidin je 50 ml und p_H-Einstellen auf 10—12 mit 6 m Salzsäure. Die Lösungen werden vor Aufnahme des Polarogramms ($m^{2/3}t^{1/6} \sim 3$) 15 min mit Stickstoff entlüftet. Der Pontachromviolett-Gehalt liegt bei $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ m.

[1] SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration, S. 50. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1955.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 87—93 (1957). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

In einer weiteren Studie sind J. A. Dean und H. A. Bryan[1] dem eigenartigen *polarographischen Verhalten der Pontachromviolett SW-Komplexe* nachgegangen. Daß Farbstoff- und Komplexstufe stets nebeneinander auftreten, kann demnach weder auf cis-trans Isomerie, auch nicht auf anionische Formen oder Azo-Koordination zurückgeführt werden, sondern wahrscheinlich nur auf die Starrheit („rigidity") der Komplexe, die Ursache dafür ist, daß der Reduktionsmechanismus von dem des reinen Farbstoffs abweicht. K. Cruse

Untersuchungen über die Mitfällung mit Eisen(III)-perjodat sind von L. Gordon und L. Ginsburg[2] für Al, Y und Zn durchgeführt worden. Eine Fällung aus Fe^{3+}- und JO_4^--haltiger schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung ist möglich durch Hydrolyse von Acetamid bei Temperaturen kurz unter dem Siedepunkt. Chlorid muß abwesend sein. In schwefelsaurer Lösung beginnt die Fällung bei p_H 1,2 und ist vollständig bei p_H 2,5, in salpetersaurer Lösung entsprechend bei p_H 0,2 und 1,7. Die Unterschiede in den p_H-Werten werden auf Komplexbildung des Fe mit den Säuren zurückgeführt. Der aus homogener Lösung erhaltene Niederschlag ist dunkler, dichter, filtrierbarer und leichter auszuwaschen als der normal gefällte. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist vermutlich $Fe(JO_4)_3 \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 7\,H_2O$ mit etwas veränderlichem Hydratwasser. Das Eisen ist bei den angegebenen p_H-Werten nach 600—800 min Schütteln vollständig gefällt. Bei Anwesenheit von 10% Al tritt eine Mitfällung des Al mit Eisen(III)-perjodat erst auf, wenn 99,9% vom Fe bereits gefällt ist. Nach 4735 min waren 39,8% Al mitgefällt. Um das Verhalten geringerer Konzentrationen zu untersuchen, wurde statt des Al, für das kein radioaktives Isotop zu erhalten war, Y-91 (β-Strahler) in einer Konzentration von etwa 10^{-10} gewählt. Genau wie bei Al ist die Mitfällung zu vernachlässigen, solange weniger als 99,9% Fe gefällt ist. Bei Verwendung der 4fachen Y-Menge ist das Ergebnis das gleiche. Die Mitfällung ist also zumindest innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Anfangskonzentration. Versuche, die am Ende der Fe-Fällung mitgefällten Y-Mengen wieder aufzulösen, zeigten, daß dieser Vorgang sehr langsam verläuft (nach 4—6 Std 17—32%). Ein Verlust durch Einschluß kommt bei dieser langsamen Fällung praktisch nicht in Frage. Anwesendes Zn ($3{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ m) wird bereits in wesentlichen Mengen (10 -20%) mitgefällt, bevor das Eisen zu 99% gefällt ist. Die mitgefällte Zn-Menge ist abhängig von der Anfangskonzentration an Zn. Die Verteilung zwischen Zn und Fe folgt der Freundlichschen Adsorptionsisotherme $\log\left(\frac{Zn}{Fe}\right)_{fest} = \frac{1}{n} \log (Zn^{2+})_{gelöst} + \log K$ mit guter Annäherung.

Hildegard Pluskal

Die analytische Anwendung der durch Osmiumtetroxyd katalysierten Reaktion von Natriumarsenit mit Hexacyanoferrat(III) untersucht F. Solymosi[3]. In systematischen Versuchen werden die optimalen Bedingungen für die Temperatur, den p_H-Wert und die Katalysatormenge festgestellt. Demnach soll bei der *Bestimmung von Hexacyanoferrat(III)* die Natronlaugekonzentration der Lösung 2—3 n betragen. Die auf 70—75° C erwärmte, mit 2—3 Tropfen 0,01 n Osmiumtetroxyd versetzte Lösung soll mit der Natriumarsenitmaßlösung titriert werden, ohne daß die Temperatur dabei unter 50° C sinkt. Der Endpunkt wird potentiometrisch oder mit der Deadstop-Methode bestimmt. Die Genauigkeit beträgt 0,1—0,2%. Das Verfahren ist zur Bestimmung von bei Oxydationsreaktionen verbliebenem Cyanoferrat(III)

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 94—100 (1957).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 38—46 (1957). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 318—322 (1956) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Szeged (Ungarn).

neben den gebildeten Produkten ohne weiteres anwendbar, wie auch zur Bestimmung des Cyanoferrat(III)-gehaltes von Cyanoferrat(III)-niederschlägen. Aus einer Silberionen enthaltenden Lösung ist Silber vorher als Silberchlorid zu entfernen, weil sonst Arsenit in der alkalischen Lösung die Silberionen zu Metall reduziert. Auch Kobaltionen müssen entfernt werden, da Cyanoferrat(III) sie oxydiert.

J. Plank

Phenyl-2-oxin kann nach G. Bocquet und R. A. Pâris[1] polarographisch quantitativ analysiert werden, wenn in Boraxpufferlösung (0,02 m an Borax, 0,06 n an Natronlauge) bei p_H 12 gearbeitet wird (t = 2,54 sec bei — 1,60 V, m = 2,83 mg/sec; 35,5 cm Hg-Säule). Zuvor wird 20 min mit Stickstoff (5 Blasen je min) durchperlt. 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen des Oxins liefern der Konzentration linear proportionale Stufenhöhen bei $E_{1/2}$ = — 1,48 V. Die Stufe entspricht einer Ein-Elektronenreaktion. Die Analyse erfordert einen Zusatz von 0,01% Gelatine, da andernfalls eine von der Konzentration unabhängige hohe Vorstufe auftritt (die bei 8-Oxin fehlt) und außerdem ein ausgeprägtes Minimum des Diffusionsstroms bei — 1,8 V, dessen Ursache ungeklärt bleibt. Das polarographische Verfahren ist weniger empfindlich als die Bestimmung durch Spektrophotometrie[2].

K. Cruse

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Kohlenstoff, Wasserstoff. *Einen spezifischen Mikronachweis von Kohlenstoff in organischen und anorganischen Verbindungen* durch Aufschluß mit metallischem Magnesium haben M. Jurečeк und M. Nepraš[3] ausgearbeitet. In einer früheren Mitteilung[4] wurde bereits das Prinzip des Verfahrens angegeben. Durch Glühen der Substanz mit Magnesiumpulver im zugeschmolzenen Röhrchen[5] wird eine teilweise Überführung des Kohlenstoffs in Magnesiumcarbid erreicht. Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure im inerten Gasstrom zersetzt und der dabei gebildete Acetylenkohlenwasserstoff (Allylen) mit Ilosvayschem Reagens [Kupfer(I)-salzlösung] nachgewiesen. — *Ausführung. 1. Aufschluß.* Man mischt 1—2 mg oder Mikrotröpfchen der Probesubstanz mit Magnesiumpulver und überschichtet mit etwa 30 mm Mg-Pulver. (Flüchtige Substanzen bringt man eingeschmolzen in das Aufschlußröhrchen und zerschlägt nach Überschichten mit 40 mm Magnesiumpulver die Capillare.) Man erhitzt zum Glühen (die Substanz soll nicht vorzeitig verdampfen, kristallwasserhaltige Substanzen müssen vorsichtiger behandelt werden, da Wasser mit Mg Explosionen geben kann). — *2. Zersetzung des Reaktionsproduktes und Nachweis von Allylen.* Im Zersetzungsapparat (Abb. 1, S. 214) läßt man zu dem zerkleinerten Reaktionsprodukt von (1) 5—10 ml Wasser und treibt darauf Stickstoff durch den Apparat. Nach 3—5 min läßt man tropfenweise verd. Salzsäure hinzufließen. Die erste Zersetzungsröhre enthält einige ml einer Mischung von 20 ml 2 n Natronlauge und Glasperlen, die zweite ist mit Bimsstein gefüllt, der mit gesätt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdem) **15**, 492—498 (1956). Fac. Sci., Lyon.

[2] Bocquet, G., und R. A. Pâris: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 508 (1955); vgl. diese Z. **152**, 447 (1956).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1762—1766. Techn. Hochschule f. Chemie, Pardubice (Tschechoslowakei).

[4] Jurečeк, M.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1088; vgl. diese Z. **151**, 293 (1956).

[5] Zimmermann, W.: Mikrochemie **33**, 122 (1948).

$HgCl_2$-Lösung in 10%iger Salzsäure imprägniert ist (zur Absorption von H_2S). Die Absorptionsröhre am Schluß enthält die Lösung von Ilosvay-Reagens und ist mit ihrer Spirale für die Reaktion besser geeignet als das früher verwendete Papier. Eine Verfärbung der Reagenslösung nach Violett binnen 5 min zeigt positive Reaktion

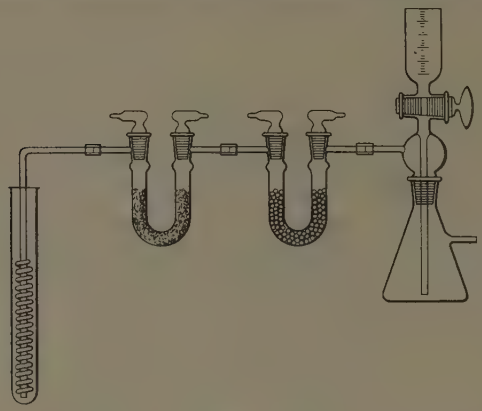

Abb. 1. Apparatur zum Kohlenstoffnachweis nach Jurečĕk und Nepraš

an. — *Reagens nach* Ilosvay. 1 g kristallisiertes $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 4 ml konz. Ammoniak, rund 3 g Hydroxylaminhydrochlorid im Volumen von 50 ml Wasser. — Der Nachweis bewährte sich an 50 organischen und 15 anorganischen Verbindungen.

Über eine neue automatische Apparatur zur Zentigrammbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen berichtet B. Bobrański[1]. Bei der Konstruktion der elektrisch betriebenen Apparatur werden die durch das Verhalten der Substanz beim Erhitzen bewirkten Druckschwankungen im Verbrennungsrohr zum Zwecke der automatischen Regulierung der Vergasungsgeschwindigkeit der Substanz ausgenutzt. Das mit der Probe gefüllte Mikroschiffchen wird mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators erhitzt. Eine beim Erhitzen der Substanz eintretende kleinste Druckerhöhung verursacht durch Vermittlung eines einfachen Regulators und eines Quecksilberrelais eine momentane Unterbrechung der Stromzufuhr zum Hochfrequenzgenerator und bewirkt dadurch eine Unterbrechung des Erhitzens. Die Wirkung der neuen Regulieranordnung ist äußerst präzise, so daß der Druck im Verbrennungsrohr während der ganzen Verbrennungsdauer praktisch konstant bleibt. Damit wird ein gleichbleibender Sauerstoffüberschuß in den Verbrennungsgasen gewährleistet und eine vollständige Verbrennung der Probe erreicht. Der Sauerstoff wird mit einer Geschwindigkeit von 8 ml/min durch die Apparatur geleitet. Als Absorptionsmittel für Stickstoffoxyde werden 1—2 g Bleidioxyd in einem 12 cm langen Porzellanschiffchen bei 190° C angewandt. Das Kohlensäureabsorptionsgefäß wird ausschließlich mit Ascarit beschickt. Die Absorption des Wassers erfolgt durch wasserfreies Kobaltchlorid, das bei 200° C im Vakuum getrocknet wurde (Kobaltchlorid ist in wasserfreiem Zustand blau gefärbt und wird bei Wasseraufnahme infolge Hydratbildung rot, so daß der Sättigungsgrad des Absorptionsmittels leicht zu erkennen ist). Bei Substanzen, die mehr

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1735—1746. Med. Akademie Wrocław (Breslau).

als 10% Stickstoff enthalten, wird zwischen Kohlensäureabsorptionsgefäß und Wasserabsorptionsapparat noch ein weiteres Absorptionsgefäß geschaltet, das zu $^2/_3$ mit bei 150° C getrocknetem reinen Mangandioxyd und zu $^1/_3$ mit wasserfreiem Kobalt- oder Calciumchlorid gefüllt ist. — Die neue Apparatur wird an Hand beigefügter Abbildungen eingehend beschrieben. Die Resultate durchgeführter Analysen stimmen auf einige Zehntel Prozente mit der Theorie überein. K. Machner

Zur Mikro-C-H-Bestimmung von organischen Substanzen hat F. E. Charlton[1] die von G. Ingram[2] vorgeschlagene Apparatur modifiziert, um schwierig verbrennbare Substanzen, besonders auch solche, die Phosphor und Fluor enthalten, schneller und zuverlässiger verbrennen zu können. Dies wird durch Erhöhung der Verbrennungstemperatur sowie durch langsamen Sauerstoffstrom erreicht. Von der seinerzeitigen Anbringung der Verbrennungs- und Absorptionsmittel in Platinschiffchen wird abgegangen und wieder die Rohrfüllung mit Kupferoxyd nach Pregl verwendet. Zur Absorption der Stickoxyde ist an Stelle von Bleidioxyd ein externes Absorptionsröhrchen angebracht, das mit granuliertem Mangandioxyd beschickt ist (vgl. R. Belcher und G. Ingram[3]). Zur Halogen-(Schwefel)-absorption dient eine Rolle Silberdrahtnetz. — *Arbeitsweise.* Nach Aufheizen der Kupferoxydschicht auf 700° C wird die Probe in das Verbrennungsrohr eingebracht und Sauerstoff mit der Geschwindigkeit 10 ml/min durchgeleitet. Zur Einleitung der Verbrennung wird der bewegliche Ofen, sofern eine hochschmelzende Substanz vorliegt, direkt über die Probe gestellt und binnen 10 min auf 820° C bis 830° C aufgeheizt. Bei leichtflüchtigen Verbindungen stellt man den Ofen zunächst im Abstand von 1 cm auf und heizt auf 820° C an. Während weiterer 5 min erhöht man unter Heranrücken an den Hauptofen die Temperatur auf 900° C bis 910° C und läßt sie 15 min konstant. Die Fehlergrenze der Bestimmung liegt bei $\pm$ 0,3% C und H.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Fluorverbindungen ist Gegenstand einer Untersuchung von R. N. McCoy und E. L. Bastin[4], da die konventionelle Verbrennungsmethode für Fluorsubstanzen nicht ausreichend ist. Die Verbrennungsprodukte von fluorhaltigen Substanzen reagieren nämlich mit dem Quarz des Verbrennungsrohres zu Siliciumtetrafluorid, welches nur unvollständig von Silberwolle bzw. von Bleidioxyd zurückgehalten wird, so daß dadurch sowohl die H- als auch die C-Werte zu hoch ausfallen.Zur Absorption von Siliciumtetrafluorid greifen die Verff. auf einen Vorschlag von W. H. Throckmorton und G. H. Hutton[5] zurück, die vor der Kupferoxydschicht eine Schicht von Magnesiumoxyd anbringen. Es zeigt sich jedoch, daß noch eine zweite Schicht von Magnesiumoxyd nötig ist, da Siliciumtetrafluorid vielfach erst in der Kupferoxydschicht bei vollständiger Oxydation der organischen Fluorverbindung gebildet wird. Zur Präzisierung der H-Werte verzichten die Verff. auf Bleidioxyd, welches bekanntlich einen geringen Wassergehalt aufweist, so daß bei Substanzen mit sehr geringem H-Gehalt zu hohe H-Werte und bei nachfolgenden wasserstoffreicheren Verbindungen zu tiefe H-Werte gefunden werden. Statt dessen wird zur Absorption der Stickoxyde ein externer Wäscher mit Mangandioxyd emp-

[1] Analyst **81**, 582—587 (1956). Ministry of Supply, Chem. Defence Exper. Establ., Porton, Wilts. (England).

[2] J. Soc. chem. Ind. **61**, 112 (1942).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 401 (1950); vgl. diese Z. **134**, 368 (1951/52).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1776—1780 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 2003 (1952); vgl. diese Z. **142**, 70 (1954).

fohlen[1]. Die Standardabweichung für F-haltige Substanzen beträgt 0,17% C und 0,07% H. — *Apparatur.* Das Verbrennungsrohr wird, beginnend vom Platinschiffchen aus, mit 30 mm Silberwolle, 50 mm Magnesiumoxyd (hergestellt nach[2]), 225 mm Kupferoxyd, 50 mm Magnesiumoxyd und 30 mm Silberwolle beschickt. Die Temperatur des Verbrennungsrohres beträgt 900° C. Für Gasproben wird eine Gasbürette verwendet, deren Fassungsvermögen 1 ml beträgt (Abb. im Orig.). — *Arbeitsweise.* Einige Milligramme organische Fluorsubstanz werden nach Einwaage in einem Platinschiffchen oder in einer Capillare im Sauerstoff- oder Luftstrom (8–10 ml/min) verbrannt. Die Überführung von gasförmigen Proben aus der Gasbürette erfolgt mit etwa 0,2 ml/min, so daß das Probegas mindestens mit der gleichen Menge Sauerstoff vermischt wird. Nach 50 min ist die Überspülung der Verbrennungsprodukte beendet. G. Kainz

Bei dem Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in organischen Verbindnngen empfiehlt N. V. Sokolova[3] die Verwendung von versilbertem Bimsstein als Absorptionsmittel für die Schwefeloxyde an Stelle der von M. O. Koršun und N. S. Ševeleva[4] benutzten Silberblechstreifen. Die feine Verteilung auf der porösen Unterlage ermöglicht eine bessere Ausnützung des Silbers, außerdem hat der Apparat mit dem versilberten Bimsstein ein bedeutend kleineres Gewicht als das Absorptionsgefäß mit den Silberblechstreifen. — Man zerkleinert den Bimsstein auf 2—3 mm, siebt vom Staub ab, kocht ihn 10 min mit 10%iger Salpetersäure, dann einigemal mit 10%iger Salzsäure, bis der Extrakt farblos ausfließt, wäscht chlorfrei, trocknet bei 100—120° C und glüht 30 min bei 800° C. Dann tränkt man mit 80% des Bimssteingewichts an $AgNO_3$ (auf 1 g Bimsstein 2 ml 20%ige $AgNO_3$-Lösung); nach 1 Tag dampft man ein und trocknet bei 100—120° C, glüht 30—40 min bei 800° C (bis zum Verschwinden der N-Oxyde) und wiederholt die Behandlung mit der Silberlösung. Die Verbrennung im Quarzbecherchen und die Bestimmung von C und H erfolgen nach Koršun und Ševeleva[4]. Das Quarzgefäß mit dem Ag-Bimsstein wird im O_2-Strom 10 min gekühlt, abgewischt, durch die Flamme gezogen und nach 10 + 10 min auf der Mikrowaage gewogen. — Nach insgesamt etwa 100 Verbrennungen wird der Schwefel nicht mehr vollständig absorbiert. Man wäscht das Ag_2SO_4 durch Sieden mit kleinen Mengen Wasser aus und kann wieder neues Ag auf dem Bimsstein fixieren. A. v. Wilpert

Stickstoff. *Mikrobestimmung von Stickstoff nach Dumas.* K. Hozumi und S. Kinoshita[5] schlagen eine verbesserte Verbrennungsmethode für organische Stickstoffsubstanzen vor, die darin besteht, daß dem Kohlendioxydstrom Sauerstoff beigemischt wird, der durch thermische Zersetzung von Kobaltoxyd bei 900° C unmittelbar im Verbrennungsrohr erzeugt wird. Hierzu stellen die Verff. neben das Platinschiffchen, in dem sich die organische Substanz befindet, ein zweites Schiffchen mit etwa 100 mg Kobaltoxyd, das nach jeder Bestimmung erneuert wird. Die Verbrennung erfolgt durch einen über beide Schiffchen geschobenen elektrischen Heizkörper von 900° C. Es zeigt sich, daß Kobaltoxyd bei 900° C genügend Sauerstoff abgibt, um auch schwerverbrennbare Substanzen, wie Sulfathiazol (Cibazol)

---

[1] Belcher, R., und G. Ingram: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 401 (1950); vgl. diese Z. **134**, 368 (1951/52).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 2003 (1952); vgl. diese Z. **142**, 70 (1954).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 728—730 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR., Inst. für hochmol. Verbindungen.

[4] Ž. anal. Chim. **7**, 104 (1952) [Russisch]; vgl. diese Z. **140**, 297 (1953).

[5] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1167—1169 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zusammenfassung refer.) Univ. Kyoto (Japan).

quantitativ verbrennen zu können. Versuche mit anderen Oxyden, wie Mangandioxyd und Kupferoxyd, ergeben bei 900° C eine zu geringe Sauerstoffentwicklung, so daß sie nicht in einem Platinschiffchen getrennt von der organischen Substanz angebracht werden können. Eine Senkung der Temperatur unter 850° C liefert auch bei Kobaltoxyd beträchtliche Minderwerte.

Über eine Modifikation der Stickstoffbestimmung nach Dumas berichten K. Hozumi, K. Imaeda und S. Kinoshita[1], wobei vor allem die Apparatur von H. Gysel[2] als Vorbild diente. Die Rohrfüllung besteht im Bereiche des Langbrenners aus Kupferoxyddrahtnetzen, die auf 750—800° C erhitzt werden. Zur Reduktion der Stickoxyde ist eine endständige Kupferrolle (550° C) angebracht. Zur Regelung des Kohlendioxydstromes wird das Feineinstellventil, das sich bei der konventionellen Dumasbestimmung zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer befindet, vor das Verbrennungsrohr verlegt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit einem Strömungsmesser (vgl. Original) gemessen. Die Ausführung der Analyse erfolgt analog wie bei H. Gysel[2]: die Substanz wird im Platinschiffchen verbrannt, jedoch mit dem Unterschied, daß die Substanz vorher im Platinschiffchen mit Kobaltoxyd statt mit Kupferoxyd-Bleichromat (Gysel) vermischt wird.
G. Kainz

Zur direkten Sauerstoffbestimmung in fluorhaltigen organischen Verbindungen hat L. Mázor[3] ein Verfahren zur Beseitigung der störenden Wirkung des Fluors ausgearbeitet. Die Störung ist darauf zurückzuführen, daß bei der vollständigen pyrolytischen Zersetzung des organischen Moleküls Fluorwasserstoff entsteht, der mit der Quarzwand des Verbrennungsrohres und der die Kohlefüllung fixierenden Quarzwolle nach folgender Gleichung reagiert: $SiO_2 + 2\ H_2F_2 = SiF_4 + 2\ H_2O$. Das Wasser zersetzt sich an der glühenden Kohleschicht unter Bildung von Kohlenoxyd und es werden dementsprechend zu hohe Sauerstoffwerte erhalten. Diese störende Wirkung kann beseitigt werden, indem man in das Verbrennungsrohr eine Magnesiumnitridschicht einbringt, wodurch das Fluor in hitzebeständiger Form gebunden wird. Magnesiumnitrid zersetzt sich erst bei 1150° C und bindet den Fluorwasserstoff schon in der Kälte nach der Gleichung: $Mg_3N_2 + 3\ H_2F_2 = 3\ MgF_2 + 3\ H_2 + N_2$. Das Agens darf jedoch kein freies Magnesium als Verunreinigung enthalten, da Magnesium nicht nur Fluor, sondern auch Sauerstoff bindet. — *Ausführung.* In das Quarzrohr der *Sauerstoffbestimmungsapparatur*[4] wird eine 10 mm-Schicht von Magnesiumnitrid (Korngröße 0,1—0,2 mm) in den vorderen Teil der Rohrfüllung eingebracht und mit Silberwolle fixiert. Das Magnesiumnitrid soll von der strahlenden Wärme des auf 1120° C erhitzten Ofens auf einige 100° C erhitzt werden. Die Rohrfüllung besteht aus 10 mm Silberwolle, der 10 mm langen Magnesiumnitridschicht, abermals 10 mm Silberwolle, 20 mm Quarzwolle, einer 100 mm langen Kohleschicht und 30 mm Quarzwolle in der angegebenen Reihenfolge. Die Bestimmung des Sauerstoffs wird nach Schütze und Unterzaucher in der üblichen Weise durchgeführt. — Das Platinschiffchen mit der Probe wird bis auf 30—40 mm an die Rohrfüllung herangebracht, der bewegliche Ofen langsam dem Schiffchen genähert und die Substanz nach vollständiger Sublimation oder Verdampfung allmählich in die Silberwolle getrieben, worin sie sich gleichmäßig verteilt und sodann in die Magnesiumnitridschicht destilliert, die für ungefähr 30 Bestimmungen ausreicht. — Nach der beschriebenen Methode

[1] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1161—1166 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zusammenfassung refer.) Univ. Kyoto (Japan).
[2] Helv. chim. Acta **22**, 1088 (1939); **35**, 802 (1952); vgl. diese Z. **138**, 63 (1953).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1757—1761. Techn. Univ. Budapest (Ungarn).
[4] Mázor, L.: Magyar Kémikusok Lapja **3**, 77 (1955); vergl. diese Z. **149**, 301 (1956).

wurde der Sauerstoffgehalt einiger fluorfreier, aber auch fluorhaltiger Kohlenstoffverbindungen bestimmt (*Salicylsäure, Acetanilid, Fluoracetanilid, Fluoressigsäureamid, Difluordiphenylketon*). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß bei der Analyse fluorfreier Stoffe unter Anwendung der genannten Rohrfüllung bei der Sauerstoffbestimmung die üblichen Fehler von + 0,88 bis — 0,72% zu beobachten sind. Derselbe Fehler wird auch bei fluorhaltigen Substanzen erhalten, ohne daß der Fluorgehalt die Bestimmung beeinflußt. K. Machner

Zur Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen wird von A. S. Inglis[1] eine einfache Methode angegeben. Die Substanz wird in einer Nickelbombe mit Natriumperoxyd aufgeschlossen, die Lösung der Schmelze mit einem Kationenaustauscher behandelt und das Sulfat unmittelbar mit Bariumperchlorat nach dem von J. S. Fritz und S. S. Yamamura[2] angegebenen Verfahren unter Verwendung von *Thoron* (Thorin) als Indicator titriert. Die Aufschlußmethode ist auch für die *Bestimmung von Chlor* anwendbar. — *Arbeitsweise.* 3—10 mg der Probe werden in eine 2 ml-Nickelbombe eingebracht und mit 2 Tropfen (etwa 50 mg) Äthylenglykol und 0,8 g Natriumperoxyd versetzt. Die Bombe wird zugeschraubt (der Deckel ist mit einem Klingerit-Dichtungsring versehen) und $2^1/_2$ min in der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erst vorsichtig (20 sec), dann kräftig erhitzt. Man kühlt ab, löst die Schmelze bei bedecktem Becher nach Zugabe von Platinschwamm als Katalysator unter vorsichtigem Erhitzen mit destilliertem Wasser, kocht 10 min, entfernt den Katalysator und die Aufschlußbombe und läßt auf 20° C abkühlen. Die erhaltene Lösung wird im 50 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man wäscht 27 g des Kationenaustauschers Amberlite I R 120 (H) A.R. (der Austauscher wird mit 3,5 n Salzsäure aktiviert, mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen, filtriert und zwischen Filterpapier trockengepreßt) mit 10—15 ml der alkalischen Probelösung, behandelt den Rest der Lösung unter ständigem Rühren mit dem gewaschenen Austauscher und filtriert in einen trockenen Becher. 25 ml des Filtrats werden mit 100 ml 95%igem Äthylalkohol und 3 Tr. einer 0,2%igen wäßrigen Thoronlösung [Natriumsalz der 1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure] versetzt und mit 0,01 n äthanolischer $BaClO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. (1,72 g $BaClO_4$ werden in 160 ml Wasser gelöst und mit 95%igem Äthylalkohol auf 1000 ml verdünnt. Die Maßlösung wird mit Perchlorsäure auf p_H 3,5 gebracht und gegen 0,01 n Schwefelsäure eingestellt.) Bei Gegenwart von Fluor wird vor der Titration eine geeignete Menge 0,01 m Natronlauge (etwa 0,5—2,0 ml) hinzugefügt. Zur Bestimmung von *Chlor* wird ein aliquoter Teil des Filtrats (10 ml) nach Zugabe von 10 ml Äthylalkohol mit $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert[3]. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode einige Zehntel Prozente. K. Machner

Halogene. T. Mitsui und H. Sato[4] berichten, daß die Mikromethode zur Halogenbestimmung von H. W. Safford und G. L. Stragand[5], bei der die organische Substanz im O_2-Strom verbrannt und das gebildete Halogen nach Absorption auf einer Rolle aus Silberdrahtnetz gewogen wird, gelegentlich zu tiefe Werte gibt, da es schwierig ist, das Absorbens ohne Verluste aus dem Verbrennungsrohr zu entfernen und zu wägen. Hinzu kommt noch, daß sich Silberhalogenid partiell an der Wandung des Verbrennungsrohres niederschlägt und

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1834—1838. Univ. Liverpool (England).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955); vgl. diese Z. **154**, 283 (1957).

[3] Inglis, A. S.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 934; **1956**, 1488; vgl. diese Z. **152**, 294 (1956); **155**, 290 (1957).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1603—1616. Univ. Kyoto (Japan).

[5] Analyt. Chemistry **23**, 520 (1951); vgl. diese Z. **134**, 377 (1951/52).

dadurch für die Wägungen verloren geht. Die Verff. verwenden an Stelle von Silberdrahtnetz die wirksamere Silberwolle und füllen sie in ein eigenes auswechselbares Filterröhrchen, das am Ende des Verbrennungsrohres eingebracht wird. Um zu vermeiden, daß Teile des gebildeten Halogens, ohne absorbiert zu werden, zwischen der Rohrwandung und dem Absorptionsröhrchen entweichen, wird durch das Absorptionsröhrchen mittels einer Mariotteschen Flasche Luft hindurchgesaugt. Dies hat zur Folge, daß vom Ende des Verbrennungsrohres her Außenluft einströmt und die halogenhaltigen Verbrennungsgase in das Absorptionsröhrchen hineinzieht (Abb. 1). Die gesamte Apparatur besteht aus einem Gasometer, Strömungsmesser, Vorverbrennungsrohr (zur Reinigung von Sauerstoff) und Verbrennungsrohr. Am

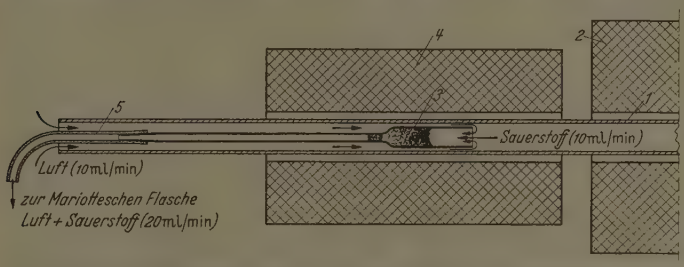

Abb. 1. Apparatur zur Halogenbestimmung nach MITSUI u. SATO. *1* Verbrennungsrohr; *2* Langofen; *3* Absorptionsröhrchen mit Silberwolle; *4* Ofen (350—450° C); *5* Polyäthylenschlauch

rückwärtigen offenen Ende des Verbrennungsrohres ist das mit Silberwolle beschickte Absorptionsröhrchen eingeführt. Für den Fall, daß die Außenluft halogenhaltig ist, muß diese durch eine geeignete Anordnung über Natronasbest gefiltert werden. Das Absorptionsröhrchen wird auf 350—450° C erhitzt. Eine Füllung von rund 0,4 g Silberwolle reicht für etwa 40 Analysen. Die mittlere Analysenabweichung beträgt 0,12% Halogen. — *Herstellung der Silberwolle.* Diese wird elektrolytisch vorgenommen. Als Anode dient eine Silberplatte (5 × 10 cm, 0,5 mm stark), als Kathode eine Silberspirale (1 mm ∅, 15 cm lang), als Elektrolyt eine Lösung von 0,7 g Silbernitrat in 0,5%iger Salpetersäure. Die sich bei 1,3 Volt abscheidenden Silberkriställchen werden abgestreift, 0,4 g davon werden in das Absorptionsröhrchen gefüllt, mit 100 ml Wasser und 10 ml Methanol gewaschen und vor der ersten Bestimmung etwa 30 min auf 400—500° C erhitzt. — *Bestimmung.* 3—7 mg Probe werden im O_2-Strom (10 ml/min) bei 750—800° C verbrannt. Die Mariottesche Flasche ist auf 20 ml/min eingestellt. Nach beendeter Verbrennung wird das Absorptionsröhrchen aus dem Ofen entfernt und nach 20 min gewogen. G. KAINZ

Eine Methode zur quantitativen Halogenbestimmung in organischen Verbindungen durch doppelte Verbrennung beschreiben N. P. VOLYNSKIJ, G. D. GALPERN und I. K. ČUDAKOVA[1]. Die Methode liefert recht befriedigende Ergebnisse; sie beruht darauf, daß die Dämpfe des zu analysierenden Stoffes oder dessen Pyrolyseprodukte die Flamme irgendeines Lösungsmittels (hier Dioxan) passieren. Die Halogene gehen dabei in die Wasserstoffverbindungen oder in elementare Form über (Schwefel in die Oxyde, NO_2-Gruppen oder beliebige Amine in Stickstoff). Als Adsorbens dient eine wasserstoffperoxydhaltige 4%ige Ätzkalilösung (15 ml mit 3—5 ml Wasserstoffperoxyd). Speziell für die Jodbestimmung eignet sich eine verdünnte wäßrige Hydrazinlösung besser (2—3 Tropfen auf 20 ml Wasser). Die Bestimmung des absorbierten Halogens erfolgt nach einer der üblichen Methoden. W. BÖHM

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 27—29 (1957) [Russisch]. Naphtha-Inst., Akad. Wiss.

Zur Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen haben T. S. Ma und J. Gwirtsman[1] ein einfaches Verfahren ausgearbeitet. Die Probe wird in einer Mikrobombe durch Schmelzaufschluß mit metallischem Natrium zersetzt, der Schmelzkuchen in Wasser gelöst, das Fluor als Fluorkieselsäure durch Wasserdampfdestillation aus perchlorsaurer Lösung abgetrennt und im Destillat mit Thoriumnitratlösung unter Verwendung von Natriumalizarinsulfonat als Indicator maßanalytisch bestimmt. Der Titrationsendpunkt wird visuell oder photoelektrisch ermittelt. Die Bestimmung kann auch bei Gegenwart von Stickstoff, Schwefel, Phosphor und der anderen Halogenide in der Probe ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. — *Arbeitsweise.* 1—5 mg der Probe mit einem Fluorgehalt von 0,1—0,5 mg werden mit 30—50 mg metallischem Natrium in einer 2,5 ml-Parrmikrobombe (die mit einer 0,5 mm dicken Kupferdichtung versehen ist) 5—10 min in der Bunsenflamme geschmolzen. Man löst die abgekühlte Schmelze vorsichtig in fluorfreiem dest. Wasser, versetzt in der Destillationsapparatur nach R. Mavrodineanu und J. Gwirtsman[2] mit 20 ml 70—72%iger Perchlorsäure, 1 ml 25%iger $AgClO_4$-Lösung und einigen Siedeperlen und destilliert im Wasserdampfstrom bei 135 ± 2° C. Man erhält in 45 min etwa 250 ml Destillat, das in einem Gefäß aus Polyäthylen aufgefangen wird. Ein aliquoter Teil des Destillats (nicht mehr als 75 ml) wird in einem Polyäthylenbecher durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure oder Natronlauge auf p_H 3,0 ± 0,05 eingestellt. Man spült die Lösung quantitativ in einen Nesslerzylinder, gibt 2 ml Indicatorlösung zu [je nach der zu erwartenden Fluormenge wird eine 0,01%ige (bis zu 100 μg F) bzw. 0,035%ige (bis zu 1000 μg F) Natriumalizarinsulfonatlösung als Indicator verwendet], verdünnt mit Wasser auf 100 ml und titriert (Mikrobürette) mit 0,01 bzw 0,001 n Thoriumnitratlösung bis zum Farbumschlag des Indicators nach rosa. Die Thoriummaßlösung wird nach den Angaben von W. Horwitz[3] eingestellt. Eine Blindlösung wird angesetzt (fluorfreies dest. Wasser wird im Nesslerzylinder auf p_H 3,0 ± 0,05 eingestellt, mit 2 ml Indicatorlösung versetzt und auf 100 ml verdünnt). Zu der Blindlösung gibt man die gleiche Menge Thoriumnitrat, die zur Titration der Probelösung erforderlich war. Das überschüssige Thoriumnitrat wird mit Natriumfluoridlösung zurückgemessen. (Die Natriumfluoridlösung wird gegen die Thoriummaßlösung eingestellt. Das Fluorid wird vorher durch Wasserdampfdestillation aus perchlorsaurer Lösung abgetrennt und im Destillat titriert.) Man läßt die Maßlösung nur langsam zutropfen, schüttelt nach jeder Reagenszugabe kräftig und beendet die Titration, wenn beim Farbvergleich unter der Fluorescenzlampe zwischen Probe- und Blindlösung kein Farbunterschied mehr festzustellen ist. Der Verbrauch an Natriumfluoridlösung entspricht dem Fluorgehalt der Probelösung. — Zur direkten Titration im photoelektrischen Filterphotometer[4] wird ein aliquoter Teil des Destillats in der Titrationsküvette auf 250 ml verdünnt, auf p_H 3,0 ± 0,05 eingestellt und mit 2 ml der Indicatorlösung versetzt. In die Vergleichsküvette gibt man 250 ml fluorfreies dest. Wasser, stellt durch Zugabe von Salzsäure auf p_H 3,0 ± 0,05 ein und fügt ebenfalls 2 ml Indicatorlösung hinzu. Nachdem der Magnetrührer eingeschaltet und das Anzeigeinstrument auf den Nullpunkt eingestellt ist, titriert man die Probelösung mit 0,01 bzw. 0,001 n $Th(NO_3)_4$-Lösung, bis ein willkürlich gewählter Galvanometerausschlag (z. B. 25 Teilstriche) erhalten wird. Durch Titration der Vergleichslösung wird der Blindwert bestimmt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Be-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 140—142 (1957). Brooklyn College, Brooklyn, N.Y. (USA).

[2] Contr. Boyce Thompson Inst. **17**, 489 (1954).

[3] Official Methods of Analysis, Association of Official Agricultural Chemists, 8th ed., p. 421 (1955).

[4] Mavrodineanu, R., u. J. Gwirtsman: Contr. Boyce Thompson Inst. **18**, 181 (1955).

reich von 0—300 μg Fluor verläuft die Kurve linear. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode einige Zehntel Prozente.

K. Machner

Zur Zersetzung von organischen Fluorverbindungen durch Verbrennung in der Knallgasflamme nach der Methode von R. Wickbold[1] teilt P. B. Sweetser[2] die von ihm gemachten Erfahrungen mit. Der Verf. stellt fest, daß diese Verbrennungsmethode 0,1—0,2 g organische Substanz binnen 3—7 min quantitativ zu zerstören erlaubt. Auch Trifluormethan und Tetrafluormethan, die nach Freier u. Mitarb.[3] bei Verbrennung im Quarzrohr bei etwa 900—1100° C nur 3% ihres Fluorgehaltes liefern, sind nun quantitativ verbrennbar. Zur Bestimmung des erhaltenen Fluorids wird die Titration mit Thoriumnitrat und Alizarinrot als Indicator angewendet. Zufolge der Reaktion von Fluor mit dem Borsilicatglas der Apparatur liegen die erhaltenen Titrationsergebnisse etwas zu tief und müssen mit dem Faktor 1,006 multipliziert werden. Bei Anwesenheit von Schwefel werden um 1—3% zu tiefe Werte gefunden, doch ist die Ursache nicht im Verbrennungsvorgang, sondern in den Änderungen der Stöchiometrie der Thoriumnitratmethode zu suchen. Das Wickbold-Verfahren wird sehr empfohlen. — *Arbeitsweise.* 0,1—0,2 g Probe werden in einem Platinschiffchen oder in einer Capillare in das Verbrennungsrohr der Wickbold-Apparatur[1] eingeführt. Bei Gasproben wird die Gasvorratspipette direkt an das Verbrennungsrohr angeschlossen. Dann wird die Knallgasflamme, die am Ende des Verbrennungsrohres durch separate Zufuhr von Wasserstoff (6,0—7,2 l/min) und Sauerstoff (5,0—6,0 l/min) gespeist wird, angezündet. Hierauf leitet man beim vorderen Teil des Verbrennungsrohres zusätzlich Sauerstoff (1,6—2,2 l/min) ein und beginnt mit der Vergasung und Vercrackung der Substanz, die in längstens 7 min beendet ist. Die Crackprodukte gelangen in die Knallgasflamme und werden bei etwa 2000° C zur Gänze oxydiert. Die Verbrennungsprodukte werden in die angeschlossene Glasfritten-Absorptionsvorlage, die mit 50 ml 0,1 n Natronlauge beschickt ist, eingesaugt und absorbiert. Die Saugleistung der endständig angebrachten Pumpe soll auf 4,0—4,5 l/min eingestellt sein. Nach beendeter Verbrennung wird die Absorptionslösung auf 200 ml verdünnt und ein aliquoter Anteil, der 5—9 mg Fluorid enthalten soll, in eine 210 ml-Kasserole gegeben. Man fügt 1 ml Alizarinindicator (0,05%ige Lösung des Sulfonats, mit 0,1 n Lauge bis zur Rotfärbung versetzt) und 2 ml 0,5 m Chloressigsäurepuffer zu. Letzterer wird durch Lösen von 23,6 g Monochloressigsäure in 400 ml Wasser, Zusatz von 1 n Lauge bis p_H 3 und Auffüllen auf 500 ml hergestellt. Nun titriert man mit 0,1 n Thoriumnitratlösung, die gegen Natriumfluorid (2 Std bei 110° C getrocknet) gestellt ist. Sobald sich eine Farbänderung von Gelb auf Rosa bemerkbar macht, wird die Titration im UV-Licht fortgesetzt, bis eine kräftige Rosafarbtönung auftritt.

G. Kainz

Siliciumbestimmung in siliciumorganischen Verbindungen. A. P. Krešков, S. V. Sjavcillo und V. T. Šemjatenkova[4] bestimmen Silicium in Polysiloxanen, indem sie das zu analysierende Produkt durch ein Gemisch von 20%igem Oleum und rauchender Salpetersäure oxydieren und das entstandene SiO_2 wägen. Mit einer geringen Abänderung wird die Methode auf die leicht flüchtigen Alkyl(Aryl)-

[1] Angew. Chem. **64**, 133 (1952); **66**, 173 (1954); vgl. diese Z. **142**, 133 (1954); **145**, 362 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1766—1768 (1956). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

[3] Freier, H. E., B. W. Nippoldt, P. B. Olson und D. G. Weiblen: Analyt. Chemistry **27**, 146 (1955); vgl. diese Z. **149**, 295 (1956).

[4] Zavodskaja Laborat. **22**, 1425—1427 (1956).

chlorsilane übertragen; der Verlust beim Einwägen wird vermieden, indem direkt in einen Schliffquarzkolben gewogen wird, der Verlust bei der Zersetzung, indem in schwerer flüchtige Derivate übergeführt wird (Dialkyldichlorsilane werden in Sulfoderivate überführt, Alkyldichlor- und Alkyltrichlorsilane und $SiCl_4$ in Acetoxyderivate). Alle weniger flüchtigen Arylchlorsilane werden analysiert, indem die Einwaage vor der Oxydation kurze Zeit in Oleum belassen wird. — *Analysengang für Polysiloxane.* Man bringt 0,5 g Einwaage in einen vorher bei 800° C bis zur Gewichtskonstanz geglühten Quarzkolben von 100 ml, der mit einem Schliffstopfen versehen ist, versetzt mit 1,5 ml 25%igem Oleum und fügt 2—3 Tropfen rauchende Salpetersäure zu, die 20% Stickoxyde enthält. Man erwärmt vorsichtig und versetzt das Gemisch erneut tropfenweise mit Salpetersäure, bis die braunen Dämpfe nicht mehr entfärbt werden. Man setzt 1—2 Tropfen Überschuß an Salpetersäure zu und dampft ein, wobei man darauf achtet, daß beim Erhitzen kein starkes Schäumen eintritt. Wenn die Flüssigkeit fast eingedampft ist, erhöht man die Temperatur und glüht schließlich in einem Muffelofen bei 800° C bis zur Gewichtskonstanz. Mit dem Oleum und der Salpetersäure führt man einen Blindversuch aus. — *Analyse von Aryl- und Alkylchlorsilanen.* Man wägt 0,4—0,5 g in einem vorher bei 800° C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Quarzkolben von 100 ml mit Schliffstopfen ab, öffnet den Stopfen schnell, gießt rasch 1,5 ml 25%iges Oleum ein und hält 2 Std unter Verschluß. Danach setzt man Salpetersäure zu und verfährt weiter wie oben. — *Analyse von Äthyldichlorsilan, Methyl- und Äthyltrichlorsilan sowie $SiCl_4$.* Die vorstehende Methode gibt keine befriedigenden Ergebnisse. Man wägt deshalb die Probe in einen mit 1—2 ml konzentrierter Essigsäure gefüllten Kolben ein; die Zersetzung mit Oleum usw. erfolgt wie oben beschrieben. W. Böhm

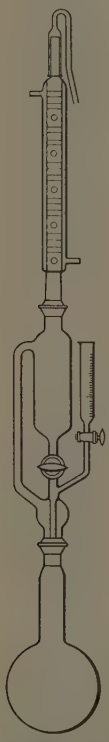

Abb. 1. Apparatur zur Zerstörung organischer Substanzen nach Pien

Der thermische Zerfall von Silberpermanganat wird von V. Šatava und J. Körbl[1] durch thermische Analyse, durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Eigenschaften bis zur Temperatur von 1000° C untersucht. Bei 480—500° C ist der Zerfall der Verbindung ohne faßbare Zwischenverbindungen beendet und das Produkt hat die Zusammensetzung $AgMnO_2$. Es wird als atomar-disperse Verteilung von metallischem Silber in Mangandioxyd angesehen; die Verff. suchen an Hand der Versuchsergebnisse und der Literatur eine Erklärung für die katalytische Wirkung dieses Produktes zu geben. Über *Anwendungen des Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat* als Katalysator in der organischen Elementaranalyse hat J. Körbl[2] wiederholt berichtet. A. Kurtenacker

Eine Apparatur für die Zerstörung organischer Substanzen mit Salpeter- und Schwefelsäure beschreibt J. Pien[3]. Der Aufschluß wird in einem Rundkolben vorgenommen (Abb. 1). Die im Rückflußkühler kondensierte Flüssigkeit sammelt sich

[1] Chem. Listy **51**, 27—35 (1957) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch. u. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag.

[2] Vgl. diese Z. **157**, 34, 35 (1957) und dort angegebene weitere Literatur.

[3] Chim. analytique **38**, 361—364 (1956).

zunächst in einem darunter befindlichen Gefäß an, von dem aus sie durch einen Hahn wieder in den Aufschlußkolben zurückfließen kann. Auch kann während der Destillation durch einen graduierten Tropftrichter Salpetersäure zugesetzt werden. — Zur Probe (5—100 g) werden 50 ml konz. Salpetersäure und für je 10 g Substanz 20 ml konz. Schwefelsäure gegeben. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Ist die Entwicklung nitroser Gase beendet, so läßt man Salpetersäure zutropfen und kocht so lange, bis die Lösung farblos geworden ist. Dann läßt man das unter dem Rückflußkühler angesammelte Kondensat in den Aufschlußkolben zurückfließen und wiederholt die Destillation ein- bis zweimal. — Das Verfahren hat vor allem den Vorteil, daß auch flüchtige Substanzen zurückgewonnen werden. Ferner ist es rasch durchzuführen und der Säureverbrauch ist geringer als beim Arbeiten im offenen Gefäß. — Der Aufschluß kann auch in einer kleineren Apparatur im Halbmikromaßstab mit einer Einwaage bis zu 1 g ausgeführt werden. G. Denk

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die Anwendung von Ionenaustauschern in der organischen Analyse berichten M. Večeřa und K. Friedrich[1] an Beispielen. Der zu untersuchende Stoff wird zunächst in ein Derivat übergeführt, das sich wie ein Salz verhält (z. B. in das 3,5-Dinotrobenzoat, Pikrat, Benzylthiuronsalz, 1-Naphthylmethylthiuronsalz usw.). Dieses Derivat wird bis zum konstanten Schmelzpunkt durch Umkristallisieren gereinigt und dann auf eine Säule mit dem Kationenaustauscher in der H-Form aufgegeben. Die freigewordene Säure wird im Eluat titriert; daraus kann das Molekulargewicht berechnet werden. Das Verfahren ermöglicht die rasche Reinigung kleiner Mengen von Carbon- und Sulfonsäuren. A. Kurtenacker

Azotometrische Bestimmung von Methoxylgruppen. K. Takiura, Y. Takino und S. Harada[2] setzen das in der Endstufe der Methoxylgruppenbestimmung gebildete Jod mit Hydrazin um und messen den gebildeten Stickstoff im Azotometer. Die übrige Reaktion wird nach A. Elek[3] durchgeführt. Mit 1—10 mg einer Probe können 5—10 Messungen durchgeführt werden, die gut übereinstimmen. — Untersucht werden *Vanillin, 1,2-Diphenyl-1-methoxy-2-acetaminoäthan, 1,1,3-Trimethoxy-2-cyanopropan, 2-Phenyl-4-acetovanillyliden-5-oxazolon, Berberinhydrochlorid, Lycorenin-methyläther und p-Methoxybenzaldehyd-thiosemicarbazon.*

Eva Neuhaus

Zur Bestimmung der C = C-Bindung empfiehlt B. Buděšínský[4] die Umsetzung mit methanolischer Quecksilber(II)-acetatlösung in Gegenwart des Ätherates von Borfluorid als Katalysator. Der Quecksilberüberschuß wird komplexometrisch zurücktitriert. Die Bestimmungsreaktion besteht entweder in einer Anlagerung des Quecksilbers an die Doppelbindung (vornehmlich bei Vinylderivaten) oder in einer Oxydationsreaktion unter Abscheidung von einwertigem Quecksilber als Amidosalz Hg_2NH_2X. Die Rücktitration erfolgt am besten durch Umsetzung mit Zinkäthylendiamintetraacetat (Zn-ÄDTA) und Bestimmung des freigewordenen Zinks. Stoffe, die einer Keto-Enoltautomerie fähig sind, reagieren in der Enolform.

[1] Chem. Listy **51**, 283—286 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1328—1330 (1956) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Osaka (Japan).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 174 (1939).

[4] Chem. Listy **51**, 259—263 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag (ČSR).

Vor den üblichen Methoden der C=C-Bestimmung hat das Verfahren den Vorzug der größeren Beständigkeit der Reagenslösung. Nachteilig sind das Vorhandensein von zwei verschiedenen Grundreaktionen mit abweichenden Äquivalenzverhältnissen und Nebenreaktionen, die durch funktionelle Gruppen verursacht werden. — *Ausführung.* Man löst 0,5 m Äquiv. der organischen Verbindung in 10 ml 0,05 m methanolischer $(C_2H_5)_2OBF_3$-Lösung, gibt etwa 150 mg Quecksilber(II)-acetat (genau gewogen) zu und läßt verschlossen 1 Std bei Raumtemperatur stehen oder erhitzt unter Rückfluß 1 Std auf dem Wasserbad (bei manchen Verbindungen, z. B. D,L-Linalool, Ölsäure oder 1,4-Dihydronaphthalin ist Erwärmen nicht zulässig). Dann gibt man 10 ml Pufferlösung (54 g NH_4NO_3 + 350 ml 25%ige Ammoniaklösung im Liter), 10 ml 0,1 m Zn-ÄDTA-Lösung, 20 ml Wasser und Eriochromschwarz T zu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur Blaufärbung. Die Gehaltbestimmung des Quecksilber(II)-acetats erfolgt unter den gleichen Bedingungen. A. KURTENACKER

Potentiometrische Titration von Hydroperoxyden und Persäuren in wasserfreiem Äthylendiamin. A. J. MARTIN[1] hat Hydroperoxyde und Persäuren in wasserfreiem Äthylendiamin potentiometrisch durch Titration mit Natriumaminoäthoxyd bestimmt und gezeigt, daß sich auch einige Gemische gut potentiometrieren lassen. Titriert wird zweckmäßig an der Antimonelektrode im verschlossenen 200 ml-Becherglas (für 50 ml) und mit einer in die Zuflußbürette eingebauten Antimonelektrode als Gegenelektrode. Die Potentialdifferenz wird am p_H-Meter abgelesen. Kohlendioxyd wird sorgfältig ferngehalten. Unter Rühren (Magnetrührer) wird mit 0,2 ml-Zugaben der 0,25 n Natriumaminoäthoxydlösung titriert. *Wasserstoffperoxyd, Äthylhydroperoxyd, Cyclohexylhydroperoxyd und Peressigsäure* (10^{-3} bis 10^{-4} Mol) werden auf $\pm 2\%$ (im Mittel) genau bestimmt. Tertiäre Hydroperoxyde sind so schwach, daß im Äquivalenzpunkt keine Potentialsprünge mehr feststellbar sind. Primäre Hydroperoxyde erweisen sich als relativ stärkste Säuren. Wasserstoffperoxyd und Äthylhydroperoxyd können auch nebeneinander titriert werden. Das Ergebnis deckt sich gut mit der polarographischen Bestimmung. Bei Titration von *2,4-Dimethylpentylhydroperoxyd* wurden zwei Potentialsprünge erhalten, während die Polarographie nur eine Stufe erkennen ließ. Offenbar handelte es sich um ein Isomerengemisch mit hinreichend verschiedenen Aciditäten. Bis zu 1% Wasser ist tragbar, doch sind die Äquivalenzpunkte dann bereits weniger ausgeprägt. K. CRUSE

Vinylacetat kann polarographisch quantitativ bestimmt werden, wenn nach S. USAMI[2] in Methanol mit Natriumnitrat als Leitsalz (0,1 m) in Gegenwart von Quecksilberacetat polarographiert wird. Neben der Quecksilberstufe bei +0,35 V tritt eine Reduktionsstufe bei —0,35 V auf, bei der die Quecksilberadditionsverbindung des Vinylacetats reduziert wird, und deren Höhe der Vinylacetatkonzentration direkt proportional ist. Sie wird durch Essigsäure, Acetaldehyd oder Crotonaldehyd nicht beeinflußt. Die Höhe der Quecksilberstufe ist der Vinylacetatkonzentration umgekehrt proportional. Nach der gleichen Methode können Styrol, Vinylbutyrat und Allylalkohol bestimmt werden. K. CRUSE

Die Reaktion aliphatischer Amine mit salpetriger Säure verläuft bekanntlich langsamer als bei aromatischen Aminen. D. SHIMOE[3] benötigt zu ihrer Durchfüh-

[1] Analyt. Chemistry 29, 79—81 (1957). E. I. du Pont de Nemours Co., & Inc., Wilmington, Del. (USA).

[2] Jap. Analyst 5, 499—502 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Toyama Plants, Kurashiki Rayon Co., Ltd.

[3] Jap. Analyst. 5, 617—620 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Mitsubishi Chem. Inds. Ltd. (Japan).

rung ein Mehrfaches der theoretischen Nitritmenge. *Glycin* kann er bei Verwendung des 2—5fachen der theoretischen Menge an salpetriger Säure genauer bestimmen als bei Zusatz von Kaliumjodid. *Cystin* wird in stark saurer Lösung (> 2n Salzsäure) mit der 3—5fachen Menge salpetriger Säure bestimmt. — Quantitative Bestimmungen von *Guanidin-* und *Sulfaminogruppen* sind ebenfalls mit einem Überschuß an Nitrit möglich[1]. EVA NEUHAUS

Chromatographische Trennung und Identifizierung von Aminen. M. VEČEŘA und J. GASPARIČ[2] chromatographieren die *3,5-Dinitrobenzoylderivate primärer und sekundärer Amine an Papier* (Whatman Nr. 4), das vorher mit *Formamid* behandelt wurde[3]. Als mobile Phase dient Cyclohexan oder Cyclohexan-Benzol 1 : 1. Die Chromatogramme werden mit einer 1%igen alkoh. Lösung von *a*-Naphthylamin besprüht und im UV beobachtet, oder sie werden direkt 10 min mit der Quecksilberlampe bestrahlt. Danach erscheinen die Amide im Tageslicht als violette Flecke und fluoreszieren rot im UV. — Ferner lassen sich die 3,5-Dinitrobenzamide an der *Aluminiumoxydsäule* trennen. Sie werden mit einem Gemisch aus Benzol-Chloroform 1 : 1 eluiert. — Primäre und sekundäre Amine reagieren quantitativ mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, die 3,5-Dinitrobenzamide lassen sich alkalisch wieder hydrolysieren. EVA NEUHAUS

Die Bestimmung aliphatischer Amine wird von H. M. HERSHENSON und D. N. HUME[4] photometrisch durchgeführt. Aliphatische Amine reagieren in alkoholischer Lösung mit Kupfer(II)-chlorid unter Bildung einer gelben Farbverbindung, die im Bereich von 750—950 mμ charakteristische Absorption zeigt. Es werden zwei Verfahren angegeben. Die Extraktion mit Chloroform wird bei Gegenwart anorganischer Basen oder größerer Mengen Wasser durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird mit absolutem Äthylalkohol so weit verdünnt, daß ein aliquoter Teil (1—5 ml) der erhaltenen Lösung 10—80 μMol des Amins enthält. In einem 25 ml-Meßkolben werden 5 ml äthanolische Kupfer(II)-chloridlösung (8,525 g $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ werden mit absolutem Äthylalkohol zum Liter gelöst) mit 15 ml Äthanol verdünnt. Man gibt 1—5 ml der Probelösung zu, füllt mit Alkohol zur Marke auf, läßt das Reaktionsgemisch 20 min bei Raumtemperatur stehen und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 860 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Vergleichslösung ist absoluter Äthylalkohol, der 10 μMol $CuCl_2$/ml enthält. — Zur Extraktion mit Chloroform werden 5 ml der entsprechend verdünnten wäßrigen Probelösung (alkoholische Probelösungen müssen so weit mit Wasser verdünnt werden, daß der Alkoholgehalt unter 20% liegt) im Scheidetrichter mit 1 g Kaliumcarbonat und 5 ml Chloroform 1 min kräftig geschüttelt (das Chloroform wird vorher mit 20%iger K_2CO_3-Lösung gesättigt). Man gibt 1 ml des Chloroformextrakts zu der äthanolischen Kupfer(II)-chloridlösung, läßt 20 min bei Raumtemperatur stehen und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei der genannten Wellenlänge. Die äthanolische Vergleichslösung enthält 250 μMol $CuCl_2$ und 1 ml Chloroform/25 ml. Eichkurven werden aufgestellt. Im angegebenen Konzentrationsbereich folgen die Kurven dem Beerschen Gesetz. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt der Fehler der Methode im Durchschnitt $\pm$ 2%. K. MACHNER

[1] Frühere Mitt. vgl. D. SHIMOE: Jap. Analyst **5**, 547 (1956); vgl. diese Z. **157**, 456 (1957).

[2] Chem. and Ind. **1957**, 263; Forsch.-Inst. org. Synth, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[3] Trennungen an mit Formamid getränktem Papier siehe u. a. K. MACEK u. Mitarb.; vgl. diese Z. **150**, 76, 240 (1956); **154**, 456 (1957).

[4] Analyt. Chemistry **29**, 16—19 (1957). Inst. Technol. Cambridge, Mass. (USA).

Zur acidimetrischen Bestimmung primärer aliphatischer Amine versetzen J. B. Johnson und G. L. Funk[1] die Probelösung in einem geeigneten Reaktionsmedium (Pyridin) mit einem gemessenen Überschuß an Salicylaldehyd (Reaktionsprodukte primärer aliphatischer Amine mit Salicylaldehyd sind Imine und Wasser) und titrieren das überschüssige Reagens mit Natriummethylat unter Verwendung von Phenolphthalein oder Thymolphthalein als Indicator zurück. Sekundäre und tertiäre aliphatische Amine stören nicht, Ammoniak, Alkoholamine, aromatische und heterocyclische Amine dürfen jedoch nicht zugegen sein. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung mit einem Amingehalt nicht über 3 Milliäquivalenten wird in einem 250 ml-Schliffkolben zu 10 ml einer 0,5 n Lösung von Salicylaldehyd in frischdestilliertem Pyridin gegeben (flüchtige Amine werden in einer verschlossenen Ampulle in den Kolben eingebracht). Man schüttelt kräftig, läßt das Reaktionsgemisch 15 min bei Raumtemperatur stehen, gibt anschließend 1 ml einer 1,0%igen Lösung von Phenolphthalein oder Thymolphthalein in Pyridin hinzu und titriert mit 0,1 n Natriummethylatlösung bis zum Farbumschlag des Indicators. [Die Maßlösung wird durch Verdünnen einer 4 n methanolischen Natriummethylatlösung hergestellt: 217 g des trockenen Reagenses werden mit Methanol zum Liter gelöst. Man versetzt 25 ml der Lösung im 1000 ml-Meßkolben mit 75 ml Methylalkohol und füllt mit frischdestilliertem Pyridin zur Marke auf. Die erhaltene Lösung wird gegen Benzoesäure (gelöst in Pyridin) unter Verwendung von Thymolphthalein als Indicator eingestellt und unter Ausschluß von Luftkohlensäure aufbewahrt.] Eine Blindwertbestimmung wird mit den angegebenen Reagensmengen in der beschriebenen Weise durchgeführt. — Zur Bestimmung kleiner Mengen (unter 1%) *Äthanolamin in Diäthanolamin* wird die Methode modifiziert. Man setzt 10 ml der Probelösung zu 75 ml Pyridin und 25 ml einer 0,1 n Lösung von Salicylaldehyd in Pyridin, verschließt den Kolben, läßt das Reaktionsgemisch 15 min bei Raumtemperatur stehen und titriert mit 0,1 n Maßlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. Die Titration soll innerhalb von 15 sec beendet sein. K. Machner

Zur Bestimmung der aliphatischen und aromatischen Amine beschreiben A. F. Jevinš und E. Ju. Gudriniece[2] ein maßanalytisches Verfahren, das auf der Fällung mit Natriumtetraphenyloborat und argentometrischer Rücktitration des Tetraphenyloboratüberschusses in Anlehnung an die Arbeitsweise von W. Rüdorff und H. Zannier[3] beruht. — *Ausführung.* 5—10 ml der Prüflösung (enthaltend 15—60 mg Amin) werden mit HNO_3, H_2SO_4 oder Essigsäure angesäuert ($p_H \sim 3$). Man setzt 10 ml 0,05 n $Na[B(C_6H_5)_4]$-Lösung (TPhBNa) hinzu, füllt auf 100 ml auf und schüttelt. Nach 10 min wird durch ein trocknes Filter filtriert; zu 50 ml des Filtrats setzt man einen kleinen Überschuß an 0,05 n $AgNO_3$-Lösung hinzu, füllt auf 100 ml auf, schüttelt und filtriert den Niederschlag von AgTPhB durch ein trockenes Filter ab (das Abfiltrieren ist erforderlich, um eine Nebenreaktion zwischen dem jetzt zuzufügenden Rhodanid und dem AgTPhB zu vermeiden). In 20 ml des zweiten Filtrats wird der Ag-Überschuß durch Rücktitration mit 0,05 n NH_4SCN-Lösung im Beisein von Fe-Alaun als Indicator bestimmt. Enthält die Lösung Hydrochloride, so müssen diese gesondert mit $AgNO_3$ titriert werden; es ist aber besser, solche Ionen, die mit $AgNO_3$ Niederschläge bilden (Cl, Br, J, CN, SCN), zu vermeiden. In Abwesenheit von Chloriden ist der mittlere Titrationsfehler nicht

[1] Analyt. Chemistry 28, 1977—1979 (1956). Carbide and Carbon Chemicals Co., South Charleston, W. Va. (USA).

[2] Ž. anal. Chim. 11, 735—738 (1956) [Russisch]. Mit engl. Zus.fass.) Lettische Univ. Riga.

[3] Diese Z. 137, 1 (1952).

größer als 0,5%. — Das TPhBNa wird nach einem früher beschriebenen Verfahren[1] gewonnen; man trocknet es bei 55—60° C, bis man es zerreiben kann, und löst es in kleinen (mit Wasser gesättigten) Portionen Äther (unter Kühlen mit Eiswasser) 3 mal, saugt den Äther ab und verdampft ihn. Rückstand und Filterinhalt werden mit heißem $CHCl_3$ bearbeitet und getrocknet, dann ist das Präparat völlig weiß, enthaltend 97% $Na[B(C_6H_5)_4]$, leichtlöslich in Wasser (eine Trübung beim Lösen wird mit $Al(NO_3)_3$ gefällt und filtriert[2]). A. v. Wilpert

Verteilungschromatographie von quaternären Ammoniumverbindungen. I. Garcia und J. Couerbe[3] beschreiben die chromatographische Trennung folgender quaternärer Ammoniumverbindungen, die mitunter Lebensmitteln als Antiseptica zugesetzt werden: *Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid, Isooctylphenoxyäthoxyäthyldimethylbenzylammoniumchlorid, Céquartyl-A* (Mischung aus Alkyldimethylbenzylammoniumchloriden mit 8—16 Atomen Kohlenstoff im gesättigten, geradkettigen Alkylrest), *β-Phenoxyäthyldimethyldodecylammoniumbromid, Lauryldimethylbenzylammoniumbromid, Cetyltrimethylammoniumbromid* und *Triheptylmethylammoniummethosulfat. — Verfahrensweise.* Von den löslichen Antiseptica werden 5—10 μg auf Papier Arches 302 aufgetragen, das eine schnelle Wanderung der Lösungsmittel erlaubt. Die besten Ergebnisse werden bei absteigendem Chromatographieren mit dem Lösungsmittelgemisch Pyridin/Benzol/Essigsäure/Wasser (80 : 80 : 2 : 8), weniger gute mit der Mischung Pyridin/Benzol/Wasser (80 : 80 : 10) bei 22° C erhalten. Das Chromatographieren wird 14—15 Std ausgeführt, wobei die Lösungsmittelfront 45—47 cm wandert. Für die Entwicklung der Flecken wird das Chromatogramm nach dem Trocknen (bis zur völligen Entfernung von Pyridin) mit einer 5%igen Natriumcarbonatlösung besprüht, erneut getrocknet und anschließend mit einer 0,02%igen Lösung von Bromphenolblau besprüht. Die den quaternären Ammoniumverbindungen entsprechenden Flecken erscheinen blau auf violettem Grund. Nach einem Spülen im fließenden Wasser wird so schnell als möglich im Warmluftstrom getrocknet. Die wiedergegebenen R_f-Werte (Tabellen, 2 Chromatogramme) liegen zwischen 0,47 und 0,93 bzw. 0,37—1,0 beim ersten bzw. zweiten oben beschriebenen Lösungsmittelgemisch. — Versuche, auf diese Weise die Antiseptica in Milch, Fruchtsäften und Konserven direkt zu bestimmen, machen wegen der leichten Maskierung dieser Verbindungen eine quantitative Extraktion notwendig, über die näheres nicht mitgeteilt wird. D. Jentzsch

Die papierchromatographische Trennung aliphatischer Aldehyde und Ketone in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone läßt sich nach Mitteilung von J. Gasparič und M. Večeřa[4] durch Verwendung von mit Dimethylformamid imprägniertem Papier verbessern[5]. Als bewegliche Phase dient Cyclohexan. Nachstehend sind die R_f-Werte (in Klammer) der 2,4 Dinitrophenylhydrazone der untersuchten Aldehyde und Ketone zusammengestellt: *Formaldehyd* (0,20), *Acetaldehyd* (0,32), *Acrolein* (0,39), *Crotonaldehyd* (0,47), *Propionaldehyd* (0,50), *n-Butyraldehyd* (0,66), *iso-Butyraldehyd* (0,66), *n-Valeraldehyd* (0,76), *iso-Valeraldehyd* (0,76), *n-Hexylaldehyd* (0,82), *2-Äthylhexylaldehyd* (0,88), *Dodecylaldehyd* (0,91), *Fural*, trans-

[1] Jevinš, A. F. und E. Ju. Gudriniece, Ž. anal. Chim. **9**, 270 (1954); vgl. diese Z. **147**, 68 (1955).

[2] Vgl. Fußnote [3], S. 226.

[3] Chim. analytique **38**, 432—434 (1956). Faculté Méd. Pharm. Algier (Tunesien).

[4] Chem. Listy **51**, 287—291 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[5] Vgl. auch M. Večeřa und J. Gasparič: Chem. and Ind. **1957**, 263; vgl. diese Z. **158**, 225 (1957).

Form (0,12), cis-Form (0,26), *Aceton* (0,48), *Methyläthylketon* (0,66), *Hexen-1-on-5* (0,71), *Diäthylketon* (0,81), *Methyl-n-butylketon* (0,85), *Methylisobutylketon* (0,85), *Cyclopentanon* (0,66), *Cyclohexanon* (0,77), *2-Methylcyclohexanon* (0,85), *3-Methylcyclohexanon* (0,85), *4-Methylcyclohexanon* (0,85), *Dihydroxyaceton* (0), *Diacetylmonohydrazon* (0,22), *-bishydrazon* (0), *Dinitrophenylhydrazin* (0,01). Aldehyde und Ketone mit gleicher Zahl von C-Atomen lassen sich also nicht trennen; cyclische Ketone verhalten sich wie die zugehörigen aliphatischen Carbonylverbindungen mit der um eins kleineren Zahl von C-Atomen. Bemerkenswert ist das Auftreten von 2 Flecken bei rohem Fural, die den optischen Isomeren zuzuordnen sind. Entsprechend der von E. C. Bate-Smith und R. G. Westall[1] aufgefundenen Gesetzmäßigkeit liegen die R_M-Werte aller homologen Reihen auf Geraden: ($R_M = \log\frac{1}{R_f} - 1$). — *Ausführung.* Whatman-Papier Nr. 4 wird durch eine 25%ige Lösung von Dimethylformamid in Äthanol gezogen und 10—15 min an der Luft hängen lassen. Auf das Papier werden 7 cm vom oberen Rand 3—60 μg der 2,4-Dinitrophenylhydrazone in Lösung aufgetragen. Man chromatographiert absteigend mit Cyclohexan (gesättigt mit Dimethylformamid) als Laufmittel bei 20 $\pm$ 1° C, bis die Lösungsmittelfront etwa 30 cm gewandert ist ($1^1/_2$ Std). Zur Sichtbarmachung der Flecken besprüht man 1 min nach Herausnahme der Streifen (nicht viel später) mit 1%iger äthanolischer NaOH-Lösung. Die scharfen, runden Flecken färben sich meist braun bis rot, in Einzelfällen blau. Die Chromatogramme sind gut reproduzierbar. Das verwendete Cyclohexan soll möglichst wenig Benzol enthalten. A. Kurtenacker

Zur photometrischen Bestimmung von Aceton und einigen anderen Methylketonen *(Methyläthylketon, Methylpropylketon, Acetylaceton)* empfiehlt V. Šedivec[2] die Überführung mit Hypobromit in Bromoform und Messung der mit Pyridin erhaltenen roten Farbe[3]. Aceton reagiert mit Hypobromit quantitativ unter Bromoformbildung; bei den anderen Methylketonen erfolgt die Überführung unvollständig (zu 77—94%), aber reproduzierbar. Um $CHBr_3$-Verluste zu vermeiden, läßt man Hypobromit am besten bei 15—25° C einwirken. Die Farbentwicklung mit Pyridin erfolgt zweckmäßig bei 50° C, wobei zwar nicht die stärkste Färbung erreicht wird, die Resultate aber genauer als bei höherer Temperatur sind. Nach der Farbentwicklung soll man rasch abkühlen. Bei 0° C bleibt die Farbe 60 min, bei 20° C etwa 15 min unverändert. Die Farbintensität hängt auch von der Pyridinmenge und dem Wassergehalt der Lösung ab, die gleichgehalten werden müssen. Das Beersche Gesetz ist für Aceton im Bereich von 0—250 μg, für die anderen Methylketone im Bereich von 0—500 μg erfüllt. Formaldehyd, Methanol, n-Propanol, n-Butanol usw. stören nicht, dagegen müssen Verbindungen mit den Atomgruppen CH_3CO- und $CH_3CH(OH)$- z. B. Äthanol, Isobutanol, Acetaldehyd abwesend sein. — *Ausführung.* Man mischt 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit 5 ml Hypobromitlösung (hergestellt aus 10 ml 40%iger Natronlauge und 100 ml gesätt. Bromwasser), läßt bei Raumtemperatur 5—10 min stehen, nimmt den Hypobromitüberschuß mit 1 ml 10%iger Natriumthiosulfatlösung weg und versetzt die farblose Lösung mit 10 ml Pyridin. Das Gefäß wird verschlossen, für 18 bis 20 min in ein Wasserbad von 50 $\pm$ 1° C getaucht und dann rasch, am besten in Eis gekühlt. Die Farbintensität wird bei etwa 530 mμ (Grünfilter) gemessen. Ein Blindwert der Reagentien wird gleichzeitig bestimmt. A. Kurtenacker

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **4**, 427 (1950).

[2] Chem. Listy **51**, 63—67 (1957) [Tschechisch]. Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankh. Prag.

[3] Siehe J. Adachi: Analyt. Chemistry **23**, 1491 (1951); vgl. diese Z. **136**, 380 (1952).

Zur Analyse der Gemische von Aceton, Butanol und Äthanol beschreiben B. M. Nachmanovič und N. A. Prjanišnikova[1] ein Verfahren, das auf der Oxydation der 3 Stoffe mit schwefelsaurer Dichromatlösung beruht. Unter „milden" Bedingungen oxydiert Dichromat vorwiegend Äthanol, unter stärkeren Bedingungen auch Aceton und Butanol. Aceton kann durch Überführen in Jodoform direkt bestimmt werden. — *Analysengang.* Oxydation unter milden Bedingungen: In einen 250 ml-Kolben bringt man 10 ml 1 n Dichromatlösung und gibt aus einer Bürette 5 ml konz. Schwefelsäure zu (D 1,84); nach dem Abkühlen läßt man 10 ml des zu analysierenden wäßrigen Destillats zufließen, setzt einen Rückflußkühler auf, schüttelt um und stellt 5 min in ein siedendes Wasserbad. Dann gießt man durch den Rückflußkühler 20 ml destilliertes Wasser ein und kühlt schnell ab, worauf man auf 200 ml auffüllt und das überschüssige Dichromat bestimmt (Verbrauch K_m g $K_2Cr_2O_7$ je g Probe). — Oxydation unter harten Bedingungen: In einen 250 ml-Kolben bringt man 10 ml 1 n Kaliumdichromatlösung und gießt 18 ml konz. Schwefelsäure hinzu. Nach dem Abkühlen bringt man 5 ml des zu analysierenden wäßrigen Destillats ein, setzt einen Rückflußkühler auf und stellt 15 min in ein siedendes Wasserbad. Dann verfährt man wie oben. (Verbrauch K_h g $K_2Cr_2O_7$ je g Probe.) — *Bestimmung des Acetons:* In einen Kolben bringt man 15 ml 1 n Alkalilauge, 5 ml der zu analysierenden Lösung, bedeckt mit einen Stopfen und läßt 5 min stehen. Dann setzt man langsam unter stetigem Schütteln 25 ml 0,1 n Jodlösung zu, läßt 15 min stehen, verdünnt mit 16 ml 1 n Schwefelsäure und titriert das freie Jod sofort mit 0,1 n Thiosulfatlösung mit Stärke als Indicator. Aus dem Titrationsergebnis berechnet man den Acetongehalt A in g/l Probe. Die Gehalte an Butanol (B) und Äthanol (Ä) in g/l ergeben sich nach den Versuchen der Verff. aus den Gleichungen: $B = 0{,}63\,(2\,K_h - K_m) - A$ und $Ä = 1{,}15\,K_m - 0{,}8\,(B + 0{,}1\,A)$. — Die Überprüfung der Methode an wäßrigen Lösungen mit einem Gehalt an Butanol: Aceton : Äthanol = 6 : 3 : 1 zeigt, daß die größte Genauigkeit bei einer Butanolkonzentration von 2—5 g/l erreicht wird. Der relative Fehler bei der Butanolbestimmung übersteigt nicht 2,5% und liegt im Mittel bei ± 1,3%. Mittlerer Fehler ist bei der Acetonbestimmung ± 1%, der maximale relative Fehler 2,5%. Der relative Fehler bei der Äthanolbestimmung beträgt im Mittel ± 8,6%, in einzelnen Fällen 20%. W. Böhm

Der Nachweis geringer Mengen organischer Säuren wird von H. Ng, A. D. Webb und R. E. Kepner[2] *mit Hilfe der 2,4-Dinitrophenylhydrazone ihrer p-Phenylphenacylester* geführt. Die genannten Verbindungen (Doppelderivate) von 18 gesättigten Fettsäuren (*Essigsäure* bis *Stearinsäure* einschließlich *Isobutter-, Isovalerian-* und *Isohexansäure*) wurden nach einem bereits früher angegebenen Verfahren[3] säulenchromatographisch getrennt und mit Hilfe ihrer R-Werte bestimmt. Die R-Werte ergeben sich aus der relativen Wanderungsgeschwindigkeit der p-Phenylphenacyl-2,4-phenylhydrazone in bezug auf die Wanderungsgeschwindigkeit des Hexansäurederivats. — *Arbeitsweise.* Zur Herstellung der Doppelderivate wird die äthanolische Lösung der p-Phenylphenacylester (die Ester werden nach der von R. L. Shriner und R. C. Fuson[4] angegebenen Methode bereitet und nach einem von J. G. Kirchner, A. N. Prater und A. J. Haagen-Smit[5] beschriebenen Verfahren gereinigt) erwärmt und unter ständigem Rühren tropfenweise mit der

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 165—167 (1957) [Russisch). Acetonwerk, Dokšukinsk.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1975—1977 (1956). Univ. California, Davis, Calif. (USA).

[3] Ikeda, R. M., A. D. Webb und R. E. Kepner: Analyt. Chemistry **26**, 1228 (1954); vgl. diese Z. **147**, 202 (1955).

[4] Systematic Identification of Organic Compounds, 3rd ed. Wiley, N. Y., 1948.

[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 31 (1946).

doppeltem Menge (bezogen auf die zur Umsetzung theoretisch erforderliche Menge) einer frischfiltrierten Phenylhydrazinlösung versetzt (man löst 5,9 g des Reagenses in 130 ml konz. Salzsäure und verdünnt mit 95%igem Äthylalkohol auf 1000 ml). Man läßt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei Raumtemperatur stehen, trennt die abgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge, spült vorsichtig mit Wasser, trocknet an der Luft und kristallisiert aus einem Gemisch von Äthanol, Äthylacetat und Wasser um. Zur säulenchromatographischen Trennung werden etwa 10 μg—2,5 mg der Doppelderivate in möglichst wenig Entwickler [frischdestillierte Skellysolve B (Siedebereich 60—70° C), gesättigt mit Nitromethan] gelöst, auf die Säule gebracht, unter Stickstoffdruck in die Säule gewaschen und entwickelt. Die Säule ist mit 15 g Kieselsäure beschickt, die 3 Tage bei 105° C getrocknet, anschließend mit 12 ml Nitromethan verrührt und mit 30 ml Entwicklerlösung aufgeschlämmt worden ist. Das Einbringen der Kieselsäureaufschlämmung erfolgt unter einem Stickstoffdruck von etwa 700 g/cm². Für die Durchführung von R-Wertbestimmungen wird empfohlen, stets eine frischbepackte Säule zu verwenden. Nachstehend sind die R-Werte der p-Phenylphenacyl-2,4-dinitrophenylhydrazone der einzelnen Säuren genannt: *Essigsäure 0,23*; *Propionsäure 0,38*; *Buttersäure 0,53*; *Isobuttersäure 0,56*; *Valeriansäure 0,74*; *Isovaleriansäure 0,75*; *Hexansäure 1,000*; *Isohexansäure 1,0*; *Heptansäure 1,4*; *Octansäure 1,8*; *Nonansäure 2,4*; *Decansäure 3,3*; *Undecansäure 4,0*; *Dodecansäure 5,3*; *Tridecansäure 6,5*; *Tetradecansäure 8,8*; *Hexadecansäure 12*; *Octadecansäure 15*. K. Machner

Zum Nachweis von Mikromengen an Ameisensäureestern neben anderen Säureestern, speziell Carbonsäureestern, schlagen O. A. Guagnini und E. E. Vonesch[1] ein Verfahren vor, das auf der Umwandlung in Formhydroxamsäure mittels Hydroxylaminolyse in wäßrig-alkoholischem, ammoniakalischem Medium beruht. Unter den gewählten Bedingungen stören weder die 1000—10000fachen Mengen der übrigen Carbonsäureester noch die meisten Substanzen, die mit Hydroxylamin in stärker alkalischer Lösung reagieren. Die Erfassungsgrenze beträgt 5 μg bei der Verdünnung 1:1000000. Imide stören. — *Ausführung.* Zu 0,5—2 ml der Probe gibt man 0,4 ml einer ungefähr 1 m Hydroxylaminlösung (hergestellt aus Hydroxylaminhydrochlorid in 70%igem Äthanol unter Zusatz von Natronlauge bis zum Farbumschlag von Phenolphthalein, Salzsäure bis zum Entfärben und Auffüllen der Lösung mit Wasser). 0,5 n NH_3-Lösung bis zum Auftreten einer rosa Färbung durch Phenolphthalein, und nach 10 min 2,5—3 ml einer Eisenperchloratreagenslösung (0,8 g Eisenpulver, 10 ml 70%iger Perschlorsäure, 10 ml dest. Wasser, Auffüllen mit 95%igem Äthanol auf 100 ml; von dieser Lösung nimmt man 5 ml, gibt 10 ml 70%iger Perchlorsäure hinzu und füllt mit 95%igem Äthanol auf 100 ml auf). In Gegenwart von Ameisensäureestern tritt eine rotviolette Färbung von Fe-Formhydroxamat auf. Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung von Säurechloriden bei Gegenwart freier Carbonsäuren und Chlorwasserstoff empfehlen C. R. Stahl und S. Siggia[2] die direkte Titration in acetonischer Lösung mit Natronlauge nach Reaktion mit m-Chloranilin. Dabei werden Säurechlorid und die freie Carbonsäure gleichzeitig erfaßt. Der Chlorwasserstoffgehalt der Probe wird in einer getrennten Einwaage durch direkte Titration mit N-Tripropylamin bestimmt. Die Titrationsendpunkte werden jeweils potentiometrisch ermittelt. — *Arbeitsweise.* a) Zur Bestimmung des *Chlorwasserstoffs* wird die Probe in einem Gemisch aus Diäthyläther und Chlorbenzol (1:1) gelöst und mit einer 0,1 n Maßlösung von N-Tripropylamin in Chlorbenzol potentiometrisch titriert. Die Maßlösung wird gegen Maleinsäure (gelöst in Aceton) oder gegen eine

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1767—1773. Univ. La Plata (Argentinien).

[2] Analyt. Chemistry 28, 1971—1973 (1956). Gen. Aniline & Film Corp., Easton, Pa.

Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Äther-Chlorbenzol eingestellt. — b) Zur Bestimmung des *Säurechlorids* und der freien Carbonsäure wird die Probe in einer verschlossenen Ampulle in einen 250 ml-Schliffkolben eingebracht, der mit 5 ml frischdestilliertem m-Chloranilin und 25 ml Aceton beschickt ist. Man verschließt den Kolben und schüttelt kräftig, um die Ampulle zu zerbrechen und die Probe mit dem Reagens zu mischen, kühlt unter fließendem Wasser oder im Eisbad ab und läßt das Reaktionsgemisch noch 5 min stehen. Anschließend wird mit 5 ml destilliertem Wasser geschüttelt, die erhaltene Lösung mit Aceton in einen Becher übergespült und mit 0,1 n Natronlauge potentiometrisch titriert Man erhält 2 Äquivalenzpunkte, die zwischen p_H 5—6 bzw. 8—9,5 liegen und den Gehalt an Säurechlorid plus Chlorwasserstoff bzw. freier Carbonsäure anzeigen. Um die Titration zu verkürzen, kann der Hauptteil des durch Reaktion von Chlorwasserstoff und Säurechlorid mit m-Chloranilin gebildeten Aminhydrochlorids durch Zugabe einer gemessenen Menge 0,5 n Natronlauge neutralisiert werden (bis $p_H \sim 4$). Nach den mitgeteilten Analysenzahlen für synthetische Gemische aus *Benzoesäure-Benzoylchlorid, Laurinsäure-Laurylchlorid, Essigsäure-Acetylchlorid, Palmitinsäure-Palmitylchlorid, Stearinsäure-Fettsäurechlorid (Mol.-Gew. = 293,5), Propionsäure-Propionylchlorid und Benzoesäure-Benzoylbromid* beträgt der Fehler der Methode einige Zehntel Prozente. K. Machner

Organische Disulfide bestimmen C. R. Stahl und S. Siggia[1] durch Reduktion mit Natriumborhydrid. Die entstandenen Mercaptane werden mit Silbernitrat titriert. Das Verfahren kann im Gegensatz zu der oxydativen Methode auch in Gegenwart von Sulfiden und Mercaptanen angewandt werden. Da überschüssiges Natriumborhydrid nur durch Säuren zerstört werden kann, was einen Verlust an Mercaptan zur Folge haben könnte, wird dem Reaktionsgemisch Aluminiumchlorid zugesetzt. Es bildet sich offenbar Aluminiumborhydrid, das sich durch verdünnte Natronlauge zerstören läßt. Etwa zurückbleibendes Natriumborhydrid wird anschließend durch Säure vorsichtig zerstört. — *Arbeitsweise.* Eine Probe, die etwa 0,001 Mol Disulfid enthält, wird eingewogen und in einen 150 ml-Kolben mit Rückflußkühler gegeben, der 15 ml einer Natriumborhydridlösung aus 2 g Natriumborhydrid in 100 ml Diäthylenglykoldimethyläther und $\sim$ 0,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid enthält. Das Reaktionsgemisch bleibt 30 min bei Zimmertemperatur stehen. Soll Methyldisulfid bestimmt werden, ist hier ein eisgekühltes Gemisch zu verwenden. Nach der Reduktion werden unter Eiskühlung erst 5 ml 1 n Natronlauge langsam zugetropft, dann 10 ml 3 n Salpetersäure. Das Eisbad wird entfernt, und 10 ml 6 n Natronlauge werden zugefügt, ferner 10 ml konz. Ammoniumhydroxydlösung. Das Gemisch wird potentiometrisch mit 0,1 n Silbernitratlösung titriert. Die Methode hat eine Genauigkeit von $\pm$ 1%.
Eva Neuhaus

Zur quantitativen Trennung und Bestimmung von Glykolgemischen empfehlen H. M. Rosenberger und C. J. Shoemaker[2] die *azeotrope Destillation* der einzelnen Komponenten des Gemisches unter Verwendung selektiver Lösungsmittel. Es wird über die Destillation einer wäßrigen Lösung von *Äthylenglykol und Glycerin* berichtet. Als Lösungsmittel werden Benzol (für Wasser), Tetrachloräthylen (für Wasser und Äthylenglykol) und D-Limonen (für Wasser, Äthylenglykol und Glycerin) verwendet. — *Ausführung.* 10,00 ml der Probelösung werden in einem 250 ml-Rundkolben mit 100—150 ml Benzol versetzt. Man gibt einige Siedeperlen zu, schließt die Vorlage[3] und den Rückflußkühler an den Destillationskolben an

[1] Analyt. Chemistry **29**, 154—155 (1957). Gen. Aniline & Film Corp., Easton, Pa.
[2] Analyt. Chemistry **29**, 100—102 (1957). A. B. Dick Co., Chicago 31, Ill. (USA).
[3] Dean, E. W., and D. D. Stark: Ind. Engng. Chem. **12**, 486 (1920).

und erhitzt zum Sieden. Unter ständiger Temperaturkontrolle (Rheostat) wird solange destilliert, bis das in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeitsvolumen (Wasser) konstant bleibt. Der Wassergehalt der Probelösung kann an der Vorlage abgelesen werden. In gleicher Weise werden weitere 10 ml Probelösung mit je 100—150 ml Tetrachloräthylen bzw. D-Limonen in der beschriebenen Weise destilliert. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

K. Machner

R. Sargent und W. Rieman III[1] teilen in Fortsetzung früherer Arbeiten[2] mit, daß sich *Glykolgemische durch Ionenaustauschchromatographie* auftrennen und anschließend colorimetrisch — nach Oxydation mit Dichromat — bestimmen lassen. Die Verff. empfehlen hierzu 2 Austauschersäulen mit Anionenaustauscherharz, das entweder mit Natriummetaborat(I) oder mit Natriumtetraborat(II) vorbehandelt wird. Bringt man das zu analysierende Glykolgemisch am Kopf der Kolonne auf und eluiert I anschließend mit Natriumborat, bzw. II mit Natriumtetraborat, so läßt sich eine Auftrennung der einzelnen Glykolverbindungen erreichen, da diese durch Komplexbildung verschieden stark in der Säule zurückgehalten werden. I und II unterscheiden sich jedoch etwas in der Reihenfolge der einzelnen Glykolverbindungen. — *Vorbehandlung des Austauschers.* Dowex 1-X 8 (200—300 mesh) in der Cl^--Form wird zunächst mit 5 m carbonatfreier Natronlauge digeriert, wobei je mval Austauscherharz 20 ml Lösung verwendet werden sollen. Ein Teil davon wird anschließend mit 0,925 m Natriummetaboratlösung (Austauscher I), der andere Teil mit 0,02 m Natriumtetraboratlösung (Austauscher II) behandelt. Dann füllt man I 76,5 cm hoch in ein Trennrohr von 80 cm Länge und 2,28 cm^2 Querschnitt; II wird 20 cm hoch in ein Rohr von 25 cm Länge und 2,28 cm^2 Querschnitt eingefüllt. Beide Rohre sind nach Auswaschen mit Wasser zur Trennung verwendbar. — *Auftrennung des Glykolgemisches.* Je 2 ml Glykollösung, die nicht mehr als 10 mg eines einzelnen Glykols enthalten sollen, werden am Kopf der beiden Trennrohre aufgebracht. Rohr I wird sodann mit 0,925 m Natriummetaboratlösung, die $0{,}0004 \pm 0{,}0002$ m Natronlauge enthält, Rohr II mit 0,02 m Natriumtetraboratlösung entwickelt. Die Tropfgeschwindigkeit soll 0,5 ml/min betragen. Die einzelnen Glykolverbindungen sind wie folgt verteilt: Fraktionen aus I: 100 ml (Blindwert); 60 ml (*Diäthylenglykol*); 60 ml (Blindwert); 70 ml (*1,2-Propylenglykol, Glycerin*); 95 ml (*meso-2,3-Butylenglykol*); 95 ml (*D,L-2,3-Butylenglykol*). Bei II ergibt sich folgende Verteilung: 125 ml (*Diäthylenglykol, Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, meso-2,3-Butylenglykol*); 75 ml (*Glycerin*); 55 ml (Blindwert); 95 ml (*D,L-2,3-Butylenglykol*); 35 ml (Blindwert). — *Bestimmung der Glykolverbindungen.* Die einzelnen Fraktionen werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Bei den Fraktionen von I sind vor der Verdünnung 25 ml 50%ige Schwefelsäure zuzusetzen, um eine Ausfällung von Borsäure zu vermeiden. Aliquote Anteile werden dann mit Dichromat nach der von R. Sargent und W. Rieman III[2] gegebenen Vorschrift oxydiert und bei 610 mμ colorimetriert.

G. Kainz

Eine halbautomatische, schnelle und quantitative polarographische Methode zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit epimerer offenkettiger Glykole durch Perjodat haben P. Zuman, J. Sicher, J. Krupička und M. Svoboda[3] entwickelt. Die Methode beruht auf der Messung des Jodat-Diffusionsstroms (bei 0 V gegen die ges. Kalomelelektrode) in Abhängigkeit von der Zeit und soll im ein-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 144—148 (1957). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA).

[2] Analyt. chim. Acta **14**, 381 (1956); J. Phys. Chem. **60**, 1370 (1956); vgl. diese Z. **154**, 299 (1957).

[3] Nature (London) **178**, 1407—1408 (1956). Akad. Wiss. Prag (ČSR).

zelnen noch publiziert werden. Die Oxydation der sekundären Diole erfolgt danach als Reaktion 2. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten für 9 verschiedene Threo- und Erythro-Diolpaare werden angegeben und hinsichtlich der feststellbaren Struktureinflüsse diskutiert. K. Cruse

Für die Analyse eines Gemisches von Mono-, Di- und Triäthanolamin durch Verteilungschromatographie verwenden D. A. Vjachirev und Ju. N. Sulojev[1] Stärke als Säulenfüllung. Etwa 13 g Stärke werden mit (mit Wasser gesättigtem) sek. Butylalkohol durch Schütteln vermischt, in ein chromatographisches Röhrchen (12 mm⌀) gegossen und darin unter einem Druck von 150 mm Hg komprimiert. Die Füllung reicht für 10—12 oder mehr Versuche aus. Darauf wurden 0,2 ml des mit sek. Butylalkohol (mit Wasser gesättigt) 10fach verdünnten Äthanolamingemisches, das vorher auf dem Wasserbad bei 100° C 15—20 min zwecks Entfernung des NH_3 erhitzt worden war, auf das Säulchen aufgegossen und mit einer Spritze (mit gleichmäßigen Kolbenbewegungen) mit sek. Butylalkohol nachgespült, unter Einhalten einer gleichmäßigen Durchflußgeschwindigkeit von 0,13 ml/min der insgesamt 22 ml durchgeflossenen Lösungsmenge. Die Titration erfolgt mit 0,05 n Salzsäure. Die Titrationskurve (Volumen der Maßflüssigkeit gegen die Zeit in min) zeigt 3 deutlich getrennte Stufen, die den 3 Äthanolaminen entsprechen. Bei Mengen von je 0,007—0,008 g Mono-, Di- und Triäthanolamin lagen die relativen Fehler unterhalb 5%, die Analysendauer betrug 3 Std. Die Analysengenauigkeit könnte durch verbesserte Endpunktsbestimmung, z. B. durch photocolorimetrische Titration gesteigert werden. A. v. Wilpert

Zur papierchromatographischen Trennung von Cholin und Acetylcholin sowie deren Reineckaten benutzt M. R. Tulus[2] die Lösungsmittelsysteme: I. Äthanol — Eisessig — Benzol (90 : 10 : 30), II. Äthanol — Eisessig — Xylol (70 : 30 : 30) und III. Gärungsamylalkohol — Eisessig — Wasser (10 : 10 : 1). Im absteigenden Verfahren betragen die R_f-Werte bei Verwendung von Whatman Nr. 1-Papier für Cholin bzw. Acetylcholin in I. 0,60 bzw. 0,67 (18—19° C) und 0,65 bzw. 0,74 (19—22° C), in II. 0,68 bzw. 0,75 (19—21° C) und 0,77 bzw. 0,83 (21—23° C) und in III. 0,63 bzw. 0,71 (20—21° C). Bei jedem der beschriebenen Systeme soll die Atmosphäre mit Eisessig gesättigt sein. Zur Chromatographie der Reineckate wird nach dem Auftragen der Startfleck mit etwas 0,1 n $AgNO_3$-Lösung betupft und damit das Cholin bzw. Acetylcholin in Freiheit gesetzt. — Von einer Reihe geprüfter Sprühreagentien ist nach der Erfahrung des Verf. das von Bregoff[3] modifizierte Dragendorffsche Reagens das empfindlichste. Es lassen sich damit noch 2 bzw. 4 μg der Basen auf dem Papier nach erfolgter Chromatographie nachweisen. Zum Nachweis von Acetylcholin neben viel Cholin eignet sich das Reagens von Marquardt[4]. H. Pelzer

Ein neues spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Zuckern beschreiben T. E. Timell, C. P. J. Glaudemans und A. L. Currie[5]. Als Farbreagens dient *o-Aminodiphenyl* (I) (Fp 49,0° C), das zweimal aus verdünntem Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Seine Lösung in ana-

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 739 741 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ., Gorki.

[2] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **21**, 221—232 (1956). Univ. Istanbul.

[3] Bregoff, H. M., E. Roberts und C. C. Delwiche: J. biol. Chemistry **205**, 562 (1953); vgl. auch diese Z. **146**, 78 (1955).

[4] Marquardt, P., H. Schumacher und G. Vogg: Arzneimittel-Forsch. **2**, 303 (1952); vgl. auch diese Z. **141**, 314 (1954).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1916—1920 (1956). McGill Univ. und Pulp and Paper Res. Inst., Montreal, Que. (Canada).

lysenreinem Eisessig darf nach 1stündigem Kochen kaum eine Farbänderung gegenüber der ursprünglichen Lösung zeigen. — Zur *Durchführung* der Bestimmung versetzt man 1 ml einer 10—500 μg des zu ermittelnden Zuckers enthaltenden wäßrigen Lösung in einem mit Schliffstopfen versehenen Reagensglas mit 5 ml einer 0,4%igen Lösung von I in Eisessig, bringt das Glas in ein siedendes Wasserbad, setzt nach 1 min den Stopfen auf und erhitzt je nach Art des vorliegenden Zuckers 30—120 min lang. Dann kühlt man den Reaktionsansatz in kaltem Wasser und ermittelt seine Lichtabsorption bei 370—380 mμ (Tabelle mit Erhitzungszeit und Absorptionsmaximum für 22 der bekanntesten Zucker im Original). Ebenso wird die Absorption einer Blindprobe bestimmt. Durch Vergleich mit der Extinktion ebenso behandelter Standardlösungen erhält man den gesuchten Zuckerwert. — Für die Erkennung von Zuckern auf Papierchromatogrammen kann I als Sprühreagens verwendet werden (3,0 g I in 100 ml Essigsäure + 1,3 ml 85%ige Phosphorsäure). K. Söllner

Die quantitative colorimetrische Bestimmung von Zuckern auf Papierchromatogrammen führt J. B. Pridham[1] nach folgendem Verfahren durch. *p-Anisidinhydrochloridreagens (p-AR).* Man löst 1,0 g der kristallinen Substanz in 10 ml absolutem Methanol und füllt mit 1-Butanol auf 100 ml auf. Dann löst man noch 0,1 g Natriumhydrosulfit in dem Reagens und bewahrt dieses im Kühlschrank auf. — *Ausführung.* Man chromatographiert 5—50 μg der gesuchten Zucker in wäßriger Lösung nach bekanntem Verfahren 20 Std auf Whatman-Papier Nr. 1 neben Standardlösungen bekannten Gehaltes mit 1-Butanol-Pyridin-Wasser (6:4:3 v/v) oder Äthylacetat-Essigsäure-Wasser (9:2:2 v/v) als Fließmittel. Die lufttrockenen Chromatogramme besprüht man möglichst gleichmäßig mit p-AR und erhitzt sie anschließend 10 min lang auf 130° C. Die hierbei entstandenen Farbflecke schneidet man aus, eluiert sie durch 5 min langes mechanisches Schütteln mit je 3 ml einer filtrierten Lösung von 1 g Zinn(II)-chlorid in 5 ml Wasser und 90 ml absolutem Methanol. Nach dem Abtrennen der Eluate colorimetriert man diese innerhalb von 30 min bei 510 mμ, wenn Aldopentosen oder Hexuronsäuren, bei 400 mμ, wenn Aldohexosen und bei 385 mμ, wenn 6-Desoxyaldohexosen vorliegen und vergleicht die Extinktionswerte mit denen der Standardlösungen. Der Fehler beträgt ± 4%. Das Verfahren hat sich bei der Ermittelung der Monosaccharide in Holzschliff und Hemicellulosen bewährt. K. Söllner

Für ein chromatographisches Schnellverfahren zur Trennung von Zuckern benützen J. W. Dieckert und N. J. Morris[2] mit Kieselsäure imprägniertes Glaspapier. Zu dessen Präparation arbeitet man nach der von J. W. Dieckert und R. Reiser[3] beschriebenen Methode, ebenso benützt man die in der gleichen Arbeit angeführte Apparatur und Arbeitstechnik. Als Entwicklungsflüssigkeit dient eine in der Chromatographierkammer bereitete Mischung von 100 g Phenol, 200 ml Äthyläther (beide analysenrein) und 125 ml Aceton, der unter Rühren 25 ml Wasser zugesetzt werden, wobei eine blanke Lösung entsteht. Die Zucker gibt man in Mengen von 10—50 μg in Alkohol gelöst auf die Startlinie, dann hängt man das Papier nach dem Trocknen des Alkohols in die Kammer und entwickelt aufsteigend innerhalb von 2 Std, wobei eine Laufstrecke von 25—30 cm erreicht wird. Nach dem Verdunsten des Äthers und Acetons erwärmt man das Chromatogramm vorsichtig, bis das gesamte Phenol verdampft ist. Nun besprüht man mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt auf einer heißen Platte bis zur beginnen-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1967—1968 (1956). Inst. Paper Chemistry, Appleton, Wis. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 31—32 (1957). Dept. Agric. New. Orleans, La. (USA).

[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 123 (1956); vgl. diese Z. **154**, 376 (1957).

den Verkohlung. L-Rhamnose ergibt einen gelblichen, die anderen Zucker bräunlich-schwarze Flecken. Besprüht man das Chromatogramm mit einer nach S. MUKHERJEE und H. C. SRIVASTAVA[1] hergestellten p-Anisidinphosphatlösung, so erscheinen die Zucker nach mehrere Minuten dauerndem Erhitzen auf 95—100° C als gelbe Flecken auf weißem Grund. K. SÖLLNER

Ein photocolorimetrisches Mikroverfahren zur Bestimmung von Lactose und Saccharose nebeneinander wird von M. N. TULČINSKIJ[2] beschrieben. Das Verfahren gründet sich darauf, daß Lactose mit K_2CrO_4 in alkalischem Medium (Na_2CO_3) direkt reduziert werden kann, während Saccharose erst hydrolysiert werden muß, ehe sie das Chromat reduziert. Zur Reduktion wird ein Gemisch von 6 ml 0,25 n K_2CrO_4-, 3 ml 2 n Na_2CO_3- und 1 ml 40%iger Glycerinlösung verwendet. Die Färbungen werden im Photocolorimeter mit Gelbfilter (maximale Durchlässigkeit bei 550—600 mμ) gemessen. Da die Farbintensitäten das Beersche Gesetz nicht befolgen, sind Vergleichslösungen mit 1—3 mg Saccharose unter Zusatz eines Grundgehalts von 0,5—2 mg Lactose anzufertigen und die Eichkurven aufzuzeichnen. — *Ausführung. Zuckerbestimmung in Milch.* Man verdünnt im 100 ml-Meßkolben 2 ml Milch mit 25 ml Wasser und fällt die Eiweißstoffe durch Zugabe von 2 ml 10%iger Al-Sulfatlösung, 2 ml 0,45 n NaOH- und 2 ml gesättigter NaF-Lösung. Nach 15 min wird zur Marke aufgefüllt und 2 mal durch dasselbe Filter filtriert. Zur Bestimmung der Saccharose werden 25 ml des Filtrats 10 min mit 2,5 ml Salzsäure (120 ml konz. Säure mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt) bei 67—70° C hydrolysiert, danach wird mit Soda bis schwachsauer neutralisiert, auf 50 ml aufgefüllt, davon werden 2 ml mit 10 ml Reduktionsflüssigkeit versetzt und 15 min auf siedendem Wasserbad mit Rückflußkühler reduziert. Die gleiche Operation wird mit 1 ml des unhydrolysierten Filtrats nach Zugabe von 1 ml Wasser und 10 ml Reduktionsflüssigkeit vorgenommen. Anschließend wird colorimetriert. Die Berechnung der Mengen Saccharose und Lactose erfolgt aus den Eichkurven und Vergleichslösungen. Das Verfahren könnte wohl auch für die Saccharosebestimmung im Beisein anderer reduzierender Zuckerstoffe Verwendung finden. A. v. WILPERT

Über Anwendungsbeispiele der UR-Spektroskopie in der Zuckerchemie, u. a. zum Nachweis von Verunreinigungen in Zuckern und Zuckerderivaten berichtete D. H. WHIFFEN[3]. Aus dem Vergleich der Spektren von *Mannit* und *Sorbit* konnte eine Verunreinigung eines dargestellten Mannits an Sorbit festgestellt werden, obwohl Schmelzpunkt und Drehwerte die Verunreinigung nicht erkennen ließen. Weiterhin wurden *Panose* und *Nigeran*, die durch enzymatische Reaktionen dargestellt wurden, eindeutig mittels UR-Spektroskopie identifiziert. Umgekehrt konnten verschiedene *Enzyme*, die verzweigtes und unverzweigtes *Dextran* aufbauen (*Leuconostoc dextranicum*, *L. mesenteroides*, *Betacoccus arabinosaceous*), aus dem unterschiedlichen UR-Spektrum der entstandenen Dextrane nachgewiesen werden. Grundlage des Meßverfahrens war der Nachweis der α — 1 : 3 Bindung (794 cm^{-1}) bei den verzweigten Dextranen. H. SPECKER

Den Nachweis von Desoxyzuckern (DZ) auf Papierchromatogrammen (P-chr) führen M. PÖHM und R. WEISER[4] wie folgt durch: Man besprüht das trockene P-chr mit einer 1%igen Lösung von Borsäure in 1% HCl enthaltendem 90%igem Methanol und erhitzt 1—3 min auf 100° bis 105° C. Freie und glykosidisch gebundene DZ

[1] Nature (London) **169**, 330 (1952).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 742—745 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Technol. Inst. für die Kälte-Industrie, Leningrad.

[3] Chem. and. Ind. **1957**, 129—131. University, Birmingham, 15 (England).

[4] Naturwissenschaften **43**, 582 (1956). Pharm.-chem. Fabr. A. v. Waldheim, Wien.

erscheinen noch in Mengen von 2 μg als graublaue Flecke. Diese fluorescieren im filtrierten UV-Licht purpurrot, wobei sich noch 0,5 μg DZ deutlich erkennen lassen. Flavone, Flavonole, Chalkone, Xanthione und Methylpentosen reagieren nicht, 2-Ketozucker ergeben bei gleicher Behandlung olivgrüne Flecke. K. Söllner

Bei dem Anilinacetat-Furfurolverfahren zur Bestimmung von Pentosen nach R. E. Reeves und J. Munro[1], das später von J. N. Davidson und C. Waymouth[2] umgearbeitet wurde, haben A. Borrow und E. G. Jefferys[3] die Anilinkonzentration erhöht, die Reaktionstemperatur erniedrigt und damit die Empfindlichkeit der Methode wesentlich erhöht. — *Arbeitsweise.* 1,0 ml der Probelösung mit einem Pentosegehalt von 10–80 μg wird in einem Reagensglas, das bei 7,0 ml mit einer Marke versehen ist, mit 2,0 ml 5,55 n Salzsäure und 5 ml frischdestilliertem Xylol versetzt und 2½ Std unter Rückfluß (Luftkühler) im kochenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt ab, schüttelt kräftig, saugt die wäßrige Phase durch eine Capillare ab, füllt mit Xylol zur Marke auf und trocknet die erhaltene Lösung mit wasserfreiem Natriumacetat. Ein aliquoter Teil (5 ml) wird in ein trockenes Reagensglas pipettiert und in einem Eisbad gekühlt. Man gibt 5 ml einer frischbereiteten und im Eisbad gekühlten 4,5 Vol-%igen Lösung von Anilin in Äthanol—Eisessig (1:1) hinzu, läßt 18 min im Eiswasser stehen und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 540 mμ. Eine Blindwertbestimmung wird in der beschriebenen Weise durchgeführt. Eine Eichkurve wird aufgestellt. Im Bereich von 10—80 μg Xylose folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Genauigkeit der Methode ist mit $\pm$ 4,7% angegeben. K. Machner

Zur polarographischen Bestimmung von Benzol neben seinen Homologen beschreibt V. Šedivec[4] eine Abänderung des Verfahrens von A. S. Landry[5]. Bei einer Analysendauer von $1^1/_2$—2 Std sind die Analysenfehler kleiner als 5%. — *Ausführung.* Man verdünnt die 5—100 mg Benzol enthaltende Probe mit Eisessig auf 10 ml und fügt 0,5 ml davon zu 2 ml Nitriergemisch (Lösung von 10 g getrocknetem Ammoniumnitrat in 100 ml konz. Schwefelsäure). Nach gründlichem Durchmischen läßt man 5—10 min stehen, verdünnt mit 1 ml Wasser, versetzt mit 0,1 ml einer gesättigten wäßrigen Chromsäurelösung und erhitzt 30 min im Wasserbad auf 90—100° C. Wenn die rotbraune Lösung sich während des Erhitzens nach Blaugrün verfärbt, gibt man nach Bedarf weitere Anteile Chromsäurelösung zu. Man kühlt dann auf Raumtemperatur, tropft 20%ige wäßrige Lösung von Methanol bis zur rein blaugrünen Farbe zu, versetzt mit 10 ml Wasser und 10 ml Pyridin, kühlt, fügt 15 ml 40%ige NaOH-Lösung zu und kühlt wieder. Das zweiphasige Gemisch wird mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter gespült und geschüttelt. Die grüne wäßrige Phase wird entfernt, die Pyridinphase mit 5 ml 20%iger Natronlauge gewaschen, wieder abgetrennt und in einen 50 ml-Meßkolben abgelassen. Man spült mit Wasser nach, säuert mit 10 ml 1:5 verdünntem Nitriergemisch an, gibt 2 ml 0,5%ige Gelatinelösung zu, füllt zur Marke auf und polarographiert das Dinitrobenzol. — *Bestimmung der Summe der aromatischen Kohlenwasserstoffe.* Man pipettiert 0,5 ml der oben erhaltenen Probelösung in Eisessig in 2 ml *eisgekühltes* Nitriergemisch. (Die Eiskühlung verhindert die Bildung höher nitrierter Produkte aus Toluol und Xylol.) Nach vollendeter Nitrierung verdünnt

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit., **12**, 551 (1940).
[2] Biochemic. J. **38**, 39 (1944).
[3] Analyst **81**, 598—601 (1956). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn, Herts. (England).
[4] Chem. Listy **51**, 249—254 (1957) [Tschechisch].
[5] Analyt. Chemistry **21**, 674 (1949); vgl. diese Z. **131**, 284 (1950).

man mit Wasser, fügt 10 ml Pyridin zu, kühlt, versetzt mit 2 ml Gelatinelösung, füllt auf 50 ml auf und polarographiert. Die Eichkurven werden mit Standardlösungen von Benzol, Toluol, Äthylbenzol und den Xylolen (1 ml mit Eisessig zu 100 ml aufgefüllt) gewonnen. A. KURTENACKER

Die Bestimmung von Arylamiden der 3-Hydroxy-2-naphthoesäuren und verwandter Verbindungen *(aromatische Hydroxycarbonsäuren und ihre Anilide, z. B. Salicylsäure und Salicylanilid)* wird von E. H. DARUWALLA und N. F. DESAI[1] maßanalytisch durchgeführt. Eine alkalische Lösung des Arylamids wird mit eingestellter Salzsäure sowohl in wäßrigem (Indicator Phenolphthalein) als auch alkoholischem Reaktionsmedium (Indicator Alkaliblau 6 B) titriert. Die Differenz in den Titrationsergebnissen entspricht derjenigen Menge an Alkali, die dem Arylamid äquivalent ist. — *Arbeitsweise.* 0,1 ± 0,05 g der Probe werden mit 5 ml Äthylalkohol verrührt. Man löst den Brei in 2 ml 2,5 n Natronlauge und 50 ml Wasser, spült in einen 100 ml-Meßkolben über und füllt mit Wasser zur Marke auf. Jeweils 10 ml der erhaltenen Lösung werden mit 50 ml dest. Wasser bzw. 50 ml 95%igem Äthanol versetzt und mit 0,05 n Salzsäure bis zum Farbumschlag des Indicators titriert (sowohl das Wasser als auch der Alkohol werden vorher mit 0,01 n Natronlauge bei Gegenwart von 2 Tr. 1%iger Phenolphthaleinlösung bzw. 1 ml 0,2%iger Alkaliblau 6 B-Indicatorlösung neutralisiert). Vergleichsanalysen mit gravimetrischen und UV-spektralphotometrischen Verfahren werden durchgeführt und bestätigen die maßanalytischen Ergebnisse. Auch die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode ± 1%. K. MACHNER

Phenole. K. J. KARRMAN und G. JOHANSSON[2] verwenden die für nichtwäßrige Lösungen besonders geeignete Hochfrequenztitration für die *Bestimmung von ein- und mehrwertigen Phenolen sowie von Phenolgemischen.* Als Maßlösung dient Kaliummethylat in Benzol-Methanol (10:1); als Lösungsmittel eine Mischung von 2 Teilen Benzol und 1 Teil Methanol. Die Genauigkeit der Methode ist ± 1% oder besser; sie kann durch Thermostatierung oder durch Verwendung genauerer Meßgeräte gesteigert werden. Analysiert wurden: Einwertige Phenole. *Phenol, o-, m-, p-Kresol, α- und β-Naphthol und 1-Methyl-7-isopropyl-2-phenanthrol (2-Retenol).* — Zweiwertige Phenole. *Brenzcatechin* (I), *Resorcin und Hydrochinon* (II). — Dreiwertige Phenole. *Phloroglucin und Pyrogallol* (III). — Gemische. *o- und p-Kresol; o- und m-Kresol; o-, m- und p-Kresol; α- und β-Naphthol.* — Bezüglich Apparatur und Schaltschema wird auf das Original verwiesen. Die Titrationszelle ist ähnlich der von W. J. BLAEDEL und H. V. MALMSTADT[3] beschriebenen. Passende Einsätze ermöglichen es, neben 100 ml- auch 50 ml- oder 10 ml-Gefäße zu verwenden. Prinzipiell wird so vorgegangen, daß man nach jeder Zugabe von Maßlösung die Veränderung der Hochfrequenzleitfähigkeit bestimmt, indem man bei abgeglichener Resonanzfrequenz (gegen einen Schwingquarz von 5 MHz) mit Hilfe eines Vakuumröhrenvoltmeters die Gitterspannung mißt. Trägt man deren Veränderung gegen die zugegebenen Milliliter Methylat auf, so erhält man für jede Hydroxylgruppe einen Knick in der Kurve. Die Analyse von Mischungen ist auf Grund der verschiedenen Dissoziationskonstanten der Verbindung möglich. — Die etwa 0,03 n Maßlösung erhält man durch Lösen von Kaliummetall in absolutem Methanol und stellt gegen Benzoesäure in Benzol-Methanol ein. Als Rührgas verwendet man CO_2-freie Luft bzw. für I, II und III O_2-freien Stickstoff. Je nach Größe des Ge-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 116—118 (1957). Dep. Chem. Technol., Univ. Bombay.
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1573—1584. Univ. Lund (Schweden).
[3] Analyt. Chemistry **22**, 734 (1950); vgl. diese Z. **132**, 288 (1951).

fäßes (s. oben) werden 50, 30 oder 6 ml Probelösung mit 4—8, 1—4 bzw. 0,3—0,5 mg Phenol eingesetzt. NELLY KONOPIK

Zur direkten Titration von Oxiransauerstoff empfiehlt A. J. DURBETAKI[1] an Stelle der früher verwendeten Maßlösung[2] den Gebrauch einer *0,1 n Bromwasserstofflösung in Eisessig*. Man leitet wasserfreien Bromwasserstoff mit langsamer Fließgeschwindigkeit durch 1 Liter Eisessig, bis die gewünschte Normalität erreicht ist. Die Maßlösung wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit aufbewahrt (Karl Fischer-Bürette mit Vorratsgefäß) und gegen Natriumcarbonat (gelöst in Eisessig) unter Verwendung von Kristallviolett als Indicator eingestellt. Der Titer der Lösung soll häufig kontrolliert werden. — *Arbeitsweise.* 0,3—0,6 g der Probe werden in Chlorbenzol oder Benzol gelöst, mit 5 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Kristallviolett in Eisessig versetzt und unter ständigem Rühren (Magnetrührer) mit der vorbereiteten 0,1 n Maßlösung bis zum Farbumschlag des Indicators (nach Blaugrün) titriert. Die Titration soll möglichst unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich die verschiedensten Epoxyde (z. B. *Epoxyharze, Weichmacher*) ohne Schwierigkeiten bestimmen. Carbonsäuren, Aldehyde, Äther, Ester, Olefine und Peroxyde stören nicht; Amine stören, da sie mittitriert werden. Die Genauigkeit der Methode beträgt nach den mitgeteilten Analysenzahlen einige Hundertstel Prozente. K. MACHNER

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bodenuntersuchung. *Zur Bestimmung der austauschbaren Basen und des S-Wertes* variiert P. PFEFFER[3] die Methode nach B. M. TUCKER[4] dahingehend, daß er die beim Durchwaschen durch den Boden nicht eingetauschten Ammoniumionen der Ammoniumchloridlösung nach Zusatz von Formaldehyd durch Titration mit Natronlauge bestimmt (vgl. P. VAGELER und F. ALTEN[5]). Aus der Differenz zu einem Blindwert ergibt sich die Menge der gegen Basen vom Sorptionskomplex des Bodens eingetauschten Ammoniumionen. Bei stark carbonathaltigen Böden wird Alkohol zur Ammoniumchloridlösung gegeben, um zu vermeiden, daß sich Calciumcarbonat mit Ammoniumchlorid umsetzt. Die Umtauschlösung wird dann wie folgt hergestellt: Man löst 5,35 g Ammoniumchlorid in 315 ml Wasser, gibt 665 ml 96%igen Alkohol zu und bringt die Lösung mit Ammoniak auf p_H 7. Vergleichsuntersuchungen zeigen, daß sich bei fehlendem Alkoholzusatz Calciumcarbonat mit Ammoniumchlorid umsetzt und bei zu starkem Alkoholzusatz der Basenaustausch unvollständig wird. Die Prüfung der im Methodenbuch[6] empfohlenen Bestimmung

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 2000—2001 (1956). Food Machin. Chem. Corp., Buffalo 7, N. Y. (USA).

[2] DURBETAKI, A. J.: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 221 (1956); vgl. diese Z. **155**, 303 (1957).

[3] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **75**, 17—32 (1956). Landesamt f. Bodenforsch., Wiesbaden.

[4] Austral. J. agric. Res. **5**, 706 (1954).

[5] Landwirtsch. Versuchsstat. **115**, 305 (1933).

[6] Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch), Neumann-Verlag, Radebeul-Berlin. 3 Aufl. (1955) S. 59.

der Sorption im Boden nach A. MEHLICH[1] mit Bariumchlorid-Triäthanolamin ergibt, daß bei carbonathaltigen Böden die Umsetzung des Calciumcarbonats mit Bariumchlorid durch Triäthanolamin nicht verhindert werden kann. Der Vorteil der Ammoniumchloridlösung gegenüber der Bariumchloridlösung nach MEHLICH liegt ferner darin, daß nicht gefällt zu werden braucht, sondern der S-Wert schnell titriert werden kann. Bei nichtcarbonathaltigen Böden kann ohne Alkoholzusatz mit 0,1 n Ammoniumchloridaustauschlösung gearbeitet werden. W. GRÜTZ

Die Bestimmung von austauschbarem Calcium und Magnesium in Böden wird von J. VAN DER SPEK und J. TEN HAVE[2] volumetrisch durchgeführt. Schwierigkeiten, die sich bei der chelatometrischen Magnesiumtitration durch die Anwesenheit von Zink, Mangan, Aluminium und Eisen ergeben, können durch Behandlung der Bodenextrakte mit Bromwasser (Brom-Ammoniak-Fällung) und Zugabe von Kaliumcyanid beseitigt werden. An Stelle der sonst üblichen Pufferlösung (NH_4Cl-NH_4OH-Puffer) wird ein Na_2CO_3-Puffer empfohlen. Calcium hat man vorher als Oxalat gefällt. — *Arbeitsweise.* 25 g der lufttrockenen Bodenprobe werden mit 150 g säuregewaschenem Quarzsand gemischt und in einem Perkolationsgefäß (Länge 50 cm, ∅ 28 mm) mit 1 l 0,5 n NaCl-Lösung extrahiert. (Um alle austauschbaren Ca- und Mg-Ionen zu erfassen, darf die Perkolation nicht zu schnell durchgeführt werden. Man folgt einer Methode von D. J. VAN HISSINK[3].) Das Perkolat wird im 1 l-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. 200 ml der erhaltenen Lösung werden mit 5 ml 10%iger NH_4Cl-Lösung und einigen Millilitern Bromwasser versetzt, mit Ammoniak alkalisiert und einige Minuten gekocht. Der entstehende geringe Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat wird das Calcium mit 5 ml heißer, konzentrierter Ammoniumoxalatlösung in üblicher Weise gefällt. Man läßt den Niederschlag einige Zeit auf kleiner Flamme, danach noch mindestens 1 Std auf kochendem Wasserbad absitzen, filtriert (1G4) und wäscht mit warmem Wasser aus. Das Calciumoxalat wird in 80 ml 2 n Schwefelsäure gelöst und mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung in üblicher Weise titriert. Das Filtrat der Calciumfällung wird auf etwa 200 ml eingedampft, auf Raumtemperatur abgekühlt, nacheinander mit 10 ml 5%iger KCN-Lösung, 25 ml Pufferlösung (80 g wasserfreies Na_2CO_3/l) und 12 Tropfen Indicatorlösung (man löst 0,5 g Eriochromschwarz T und 4,5 g Hydroxylaminhydrochlorid unter Erwärmen in 100 ml Äthylalkohol) versetzt und mit 0,1 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. Zur Kontrolle kann in einem aliquoten Teil des Perkolats die Summe von Calcium und Magnesium komplexometrisch bestimmt werden. Der Ca-Gehalt läßt sich außerdem noch durch direkte Titration mit ÄDTA-Lösung unter Verwendung von Murexid als Indicator ermitteln. — Kohlensäurehaltige Böden geben bei der Extraktion mit Kochsalz neben dem austauschbaren Calcium und Magnesium auch noch etwas Calciumcarbonat ab. Dadurch wird eine Korrektur erforderlich. Man bestimmt den Gehalt an Calciumcarbonat in einem aliquoten Teil des Pekolats durch Titration mit 0,1 n Schwefelsäure unter Verwendung von Tashiroindicator. K. MACHNER

Methoden zur Bestimmung des pflanzenaufnehmbaren Magnesiums in Böden werden von P. GUNHOLD und H. SCHÜLLER[4] verglichen. Die Calciumchloridextraktionsmethode nach P. SCHACHTSCHABEL[5] und das Aspergillus-niger-Verfah-

[1] Soil Sci. **66**, 429 (1948).

[2] Chem. Weekbl. **1957**, 10—14 [Holländisch]. (Mit engl. Zusammenfassung.) Landb. proefst. en Bodemk. Inst., Groningen (Holland).

[3] Versl. landbouwkund. Onderz. **24**, 144 (1920).

[4] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **76**, 19—26 (1957). Landwirtsch.-chem. Bundesversuchsanstalt Wien.

[5] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **67**, 9 (1954); vgl. diese Z. **150**, 45 (1956).

ren nach C. Stapp und C. Wetter[1] ergeben bei sauren und neutralen Böden vergleichbare Ergebnisse, bei calciumcarbonathaltigen Böden dagegen nicht.

W. Grütz

Eine serienmäßige Bestimmung des pflanzenverfügbaren Bors in Böden mittels der Heißwasserextraktion nach K. C. Berger und E. Truog[2] erreicht F. W. Müller[3], indem er das von H. Baron[4] modifizierte Dianthrimidverfahren zur Bestimmung des Bors im Heißwasserextrakt benutzt und dabei die Extraktionsapparatur und den Analysengang vereinfacht. — *Arbeitsweise.* 25 g Boden werden mit 50 ml einfach destilliertem Wasser 5 min lang am Rückflußeinhängekühler nach Dimroth gekocht, anschließend im Kühlbad abgekühlt, mit vier Tropfen einer etwa 5 n Calciumchloridlösung versetzt und zentrifugiert oder filtriert. Der Borgehalt des Jenaer Glases ist dabei unerheblich, so daß ohne Bedenken in Jenaer Glasgefäßen gekocht werden kann. In 2,5 ml des Bodenextraktes entsprechend 1,25 g Boden werden mit 400—500 mg Ammoniumpersulfat und 12,5 ml konz. Schwefelsäure etwaige Humussubstanzen bei 100—110° C 1 Std lang oxydiert und anschließend mit etwa 150 mg Hydrazinsulfat auch bei 100—110° C 1 Std das überschüssige Persulfat, höhere Oxyde, Nitrate und Nitrite reduziert. Die so erhaltene klare Lösung wird mit 5 ml Dianthrimidreagens (0,5 g Dianthrimid in 1 l Schwefelsäure [1,84]) angefärbt, indem man 5—6 Std bei 70° C erhitzt. Die Extinktion wird bei 615 mμ und 2 cm Schichtdicke gegen reine Schwefelsäure in einer Spezialdurchlaufküvette gemessen. Bei jeder Serie laufen „Blindversuche" ohne Bodeneinwaage mit, deren Extinktion von der Extinktion der Bodenextrakte abgezogen wird. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Borsäurelösungen, welche 0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 μg Bor in 2,5 ml enthalten. Bei jeder Serie wird die Eichkurve bei 0, 1,0 und 2,5 μg überprüft und die mittlere Extinktion für 1 μg und ein Korrekturfaktor berechnet. — Eine Arbeitskraft kann täglich bis zu 150 Extraktionen durchführen, welche am nächsten Tag analysiert werden können. Als Fehlergrenze zwischen zwei Doppelbestimmungen wird 0,05 mg/kg Bor angegeben.

W. Grütz

Der Saccharasegehalt (*die biologische Aktivität*) *des Bodens* läßt sich nach G. Gettkandt[5] in Form einer colorimetrischen Glucosebestimmung ermitteln. — *Eichkurve*: Man pipettiert 5—30 ml 0,2%ige Glucoselösung in einen 50 ml-Meßkolben, gibt je 10 ml Fehling-Lösung I und II zu, ergänzt mit Wasser bis zur Marke und stellt den Ansatz 4 min in ein siedendes Wasserbad. Die Extinktion der durch einen Glassintertiegel 1G4 filtrierten Lösung mißt man bei 20° C mit Gelbfilter. Die Werte entsprechen dem Lambert-Beer-Gesetz. — *Ausführung.* In einen 100 ml-Meßkolben bringt man 20 g der lufttrockenen, gesiebten Bodenprobe, versetzt sie mit 2,5 ml Toluol und fügt nach 15 min 10 ml Phosphatpuffer von p_H 5,6 nach Sörensen und 10 ml einer 20%igen, nicht über 5 Tage alten Rohrzuckerlösung zu. Nach gutem Durchmischen läßt man 23 Std bei 40° C stehen, füllt mit 38° C warmem Wasser ohne Berücksichtigung des Toluols bis zur Marke auf, mischt und läßt nochmals 1 Std bei 40° C stehen. Dann entfernt man das Toluol durch Absaugen, filtriert sorgfältig, pipettiert 10 ml des Filtrates in einen 50 ml-Meßkolben und verfährt weiter wie bei der Herstellung der Eichkurve. Ebenso führt man einen Blindversuch ohne Zusatz von Rohrzuckerlösung durch, um ggf. vorhandene reduzierende Bodenbestandteile zu erfassen. Das Ausmaß der Glucosebildung wird der biologischen Aktivität des Bodens gleichgesetzt.

K. Söllner

---

[1] Landwirtsch. Forsch. **5**, 3, 167 (1953).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 540 (1939).

[3] Landw. Forsch. **10**, 32—35 (1957). Landw. Vers.- u. Forsch.-Anst., Augustenberg.

[4] Diese Z. **143**, 339 (1954).

[5] Landwirtsch. Forsch. **9**, 155—158 (1956). Akad. Landwirtsch.-wiss. Leipzig.